ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

SEP

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

92. BAND, 3. HEFT
MIT 87 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 19. JULI 1961)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1961

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band **85** (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz wie nur möglich gefaßt sein und der „Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter" von Jansen und Mackensen (VDI-Verlag und Verlag Chemie, 1959) entsprechen; Abbildungen und Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

92. Band / 3. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Baaz, M., V. Gutmann und **L. Hübner.** Das Solvosystem Phosphoroxychlorid, 24. Mitt.: Chloridionenübergänge zwischen Eisen(III)-chlorid und dem Lösungsmittel 707

Baaz, M., V. Gutmann und **J. R. Masaguer.** Chloridionenübergänge in Phenylphosphoroxychlorid, 4. Mitt.: Spektrophotometrische Untersuchungen an Lösungen von Triphenylchlormethan 582

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Elektrochemische Untersuchungen am Ninhydrin

Bildung und Stabilitätsbereiche von zweielektronigen Reduktionsprodukten

Von

L. Holleck und **O. Lehmann**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1961)

Bei der potentiostatischen zweielektronigen Reduktion des Ninhydrins wird eine der beiden nicht hydratisierten Ketogruppen durchreduziert. Bei pH-Werten oberhalb 4,5 lagert sich dieses benzoide Reduktionsprodukt in eine tautomere chinoide Verbindung um, die im pH-Bereich 4,5—8 ein Proton und ein Molekül Wasser, bei pH-Werten oberhalb 11 zwei Protonen abspaltet. Im Gegensatz zum farblosen benzoiden 2e-Reduktionsprodukt hat die einfach ionisierte chinoide Verbindung eine rote, die zweifach ionisierte chinoide eine blaue Farbe. Die elektroneutrale chinoide Verbindung unterhalb pH 4,5 ist farblos und dehydratisiert.

Oberhalb pH 9 dissoziiert von der hydratisierten mittleren Ketogruppe des Ninhydrins ein Proton ab (pKs = 8,6), was bei hohen pH-Werten zur raschen Umwandlung in o-Carboxymandelsäure führt. Ninhydrin läßt sich zweielektronig oxydieren zur o-Carboxy-phenylglyoxylsäure.

Polarographische Untersuchungen des Ninhydrins[1] ließen auf Besonderheiten im Reduktions-Chemismus schließen. Während im sauren Gebiet unterhalb pH 2,5 nur eine 4-elektronige Reduktionsstufe auftritt, entsprechend der Reduktion der beiden Carbonylgruppen im hydratisierten Ninhydrin, bildet sich mit steigendem pH eine Doppelstufe aus, wobei jede der Einzelstufen einem zweielektronigen Prozeß entspricht. Die unterschiedliche pH-Abhängigkeit, die ein Auseinander-

[1] *L. Holleck, S. E. Khalafalla* und *A. M. Shams el Din*, Naturwiss. **42**, 558 (1955).

rücken der Halbstufenpotentiale mit steigendem pH bewirkt, gab seinerzeit bereits Anlaß zur Annahme, daß in einem mittleren pH-Bereich der erste Reduktionsschritt ein chinoides Zwischenprodukt ergibt. Wir haben in der Folge präparative Elektrolysen bei konstantem Kathodenpotential in verschiedenen pH-Gebieten durchgeführt, um das Zwischenprodukt in faßbarer Menge darzustellen und um genauere Aussagen über den Reduktions-Chemismus machen zu können. Über erste experimentelle Ergebnisse wurde bereits kurz berichtet[2]. Der elektrochemischen Reduktion und damit der Verfolgung der Reduktionsreaktionen wird im Alkalischen eine Grenze durch die Zersetzung des Ninhydrins gesetzt, d. h. durch die Umwandlung in o-Carboxy-mandelsäure, die als eine innere *Cannizzaro*-Reaktion angesprochen werden kann[3].

I. Polarographische Stromspannungskurven

In den in Abb. 1 wiedergegebenen Polarogrammen zwischen pH 1,1 und 11,6 sind verschiedenartige Veränderungen zu erkennen, und zwar hinsichtlich a) der Grenzstromstärke (Gesamtstufenhöhe), b) der pH-Abhängigkeit der einzelnen Halbstufenpotentiale und c) der Zahl und Potentiallage der polarographischen Stufen.

a) *Die Grenzstromstärke*

Die Gesamtstufenhöhe fällt im sauren Gebiet bis pH 5 zunächst ab und steigt bei pH-Werten oberhalb 8 unter Ausbildung einer Vorstufe wieder an. Da sowohl aus dem polarographischen Diffusionsstrom als auch nach der im folgenden beschriebenen potentiostatischen Reduktion für die Gesamtreduktion im pH-Bereich 5 bis 7 eine Beteiligung von 4 Elektronen resultiert, folgt, daß im sauren und im alkalischen Bereich eine weitergehende Reduktion stattfindet. Für das saure Gebiet, in dem noch keine Veränderung der Struktur des Ninhydrins erfolgt, ist die Erhöhung der Gesamtreduktionsstufe auf die Ausbildung einer kinetisch begrenzten Stufe zurückzuführen, welche auf der Dehydratation der Ketogruppe am C-Atom-2 des 4-elektronig reduzierten Ninhydrins beruht. Daß die Erhöhung der Gesamtreduktionsstufe nicht von einer teilweisen Dehydratation der Ausgangssubstanz, Ninhydrin, herrührt, ergibt sich aus der Lage der ersten Reduktionsstufe, für die bei Vorliegen dreier nichthydratisierter benachbarter Ketogruppen ein wesentlich positiveres Halbstufenpotential zu erwarten wäre. Die Erhöhung der Gesamtreduktionsstufe im pH-Bereich oberhalb 8 ist begleitet von der Ausbildung einer derartigen Vorstufe, was auf eine Erleichterung der

[2] *L. Holleck, O. Lehmann* und *A. Mannl*, Naturwiss. **47**, 108 (1960).
[3] *G. A. Melkonian* und *L. Holleck*, Z. Elektrochem.-Ber. Bunsenges. Physikal. Chemie **64**, 1210 (1960).

Dehydratation der Ketogruppe des C-Atoms-2 des Ninhydrins infolge Abspaltung eines Protons hinweist.

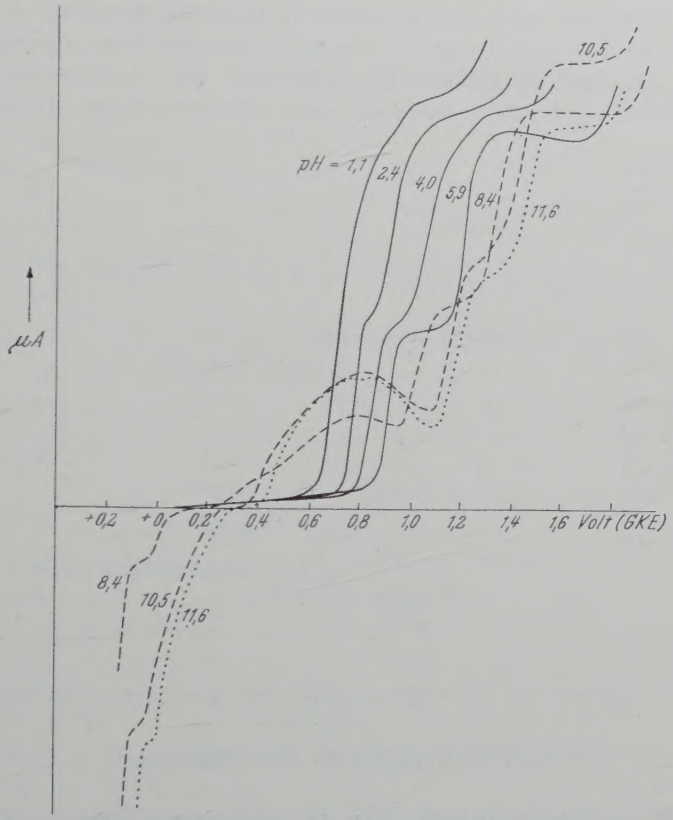


Abb. 1. Polarogramme des Ninhydrins

Der zeitliche Abfall der Grenzstromstärke bei pH-Werten oberhalb 10 beruht auf der Umwandlung des Ninhydrins in o-Carboxy-mandelsäure, die polarographisch inaktiv ist[1, 3].

b) *pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale*

Die pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale des Ninhydrins (Abb. 2) zeigt, daß sowohl bei der 4-elektronigen als auch bei der 2-elektronigen Reduktion Wasserstoffionen nicht reversibel, d. h. in schneller Reaktion beteiligt sind. Für die 4-elektronige Reduktion, die zum Indandiol-(1,3)-on-(2) führt, ist keine reversible Anlagerung von Protonen zu erwarten, da zwei Protonen an C-Atome gebunden werden. Die pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der 2e-Reduktionsstufe von

etwa 45 mV/pH bei pH-Werten unterhalb 5 und 35 mV/pH bei Werten zwischen 5 und 8 läßt darauf schließen, daß nur ein Proton reversibel angelagert wird (an ein O-Atom), während das zweite irreversibel an ein C-Atom gebunden wird. Als primäres 2e-Reduktionsprodukt ist daher nicht, wie ursprünglich vermutet, bereits die chinoide Form anzunehmen, sondern das Indanol-(1)-dion-(2,3)-hydrat-(2). Das Auseinanderrücken der Halbstufenpotentiale der zwei- und vierelektronigen Reduktions-

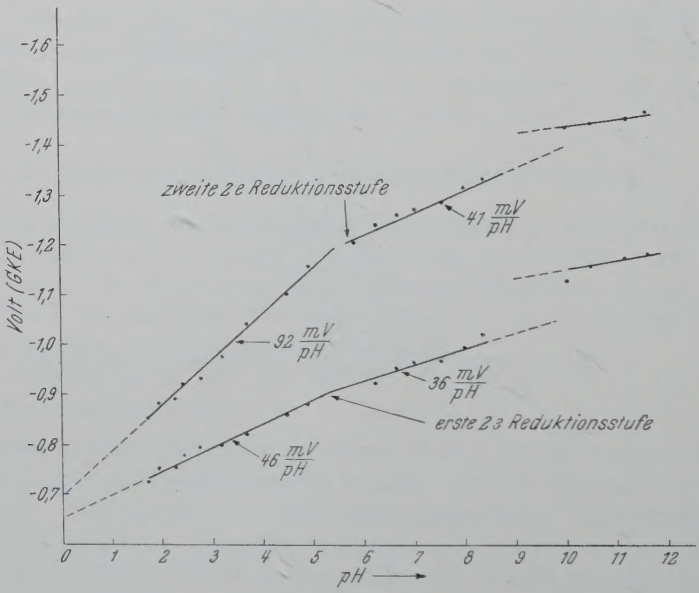


Abb. 2. pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale

stufen mit steigendem pH ist durch die zunehmende Irreversibilität der Protonenanlagerung, die sich besonders bei der 4e-Reduktion auswirkt, zu erklären.

c) *Zahl und Potentiallage der polarographischen Stufen*

Bei einer pH-Steigerung über 8 treten in den Polarogrammen des Ninhydrins weitgehende Veränderungen auf. Es erfolgt die Ausbildung einer Vorstufe und einer Oxydationsstufe, verbunden mit einer Versetzung des Halbstufenpotentials der verbliebenen 2e-Reduktionsstufe um etwa einhundert mV und einer Gelbfärbung der Lösung. Diese Erscheinungen erklären sich durch das Abdissoziieren eines Protons von der hydratisierten mittleren Ketogruppe. Die potentiometrische Titration des Ninhydrins (Abb. 3) ergab einen pKs-Wert von 8,6. Die von *Ruhemann*[4]

[4] *S. Ruhemann*, J. Chem. Soc. **97**, 2025 (1910).

bei der Untersuchung des alkalischen Zerfalls des Ninhydrins als erster Schritt angenommene Abspaltung eines Protons ist damit gesichert.

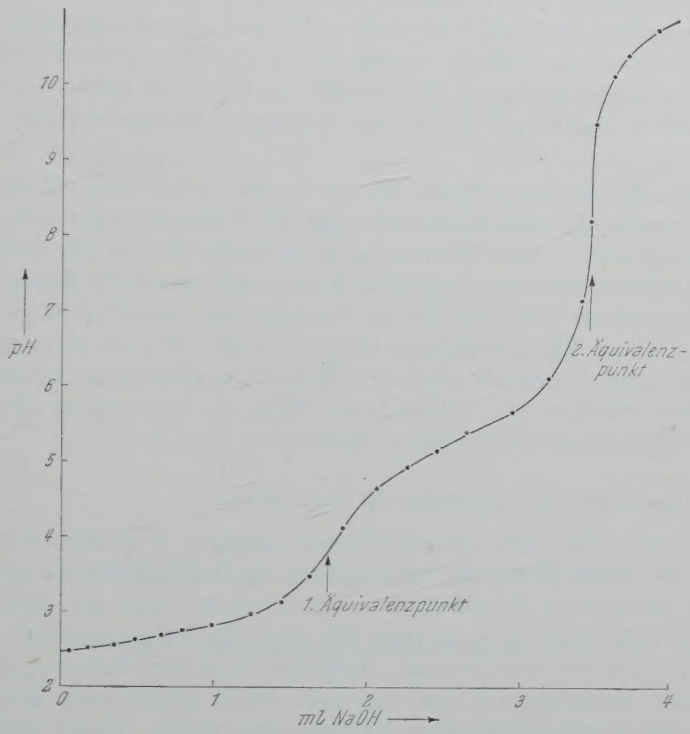


Abb. 3. Titrationskurve der o-Carboxy-phenylglyoxylsäure

II. Potentiostatische Elektrolysen

a) *Das Auftreten farbiger Reduktionsprodukte; pH-Bereiche, zeitliche Farbvertiefung*

Um über die Natur des primären Reduktionsproduktes etwas aussagen zu können, wurden zunächst zweielektronige Reduktionen bei konstantem Kathodenpotential vorgenommen. Hierbei zeigte sich, daß bei einer Reduktion unterhalb pH 4,5 das 2e-Reduktionsprodukt farblos ist, während die 2e-Reduktion im pH-Gebiet 5 bis 8 zu einem roten und oberhalb pH 10 zu einem blauen Produkt führt, außerdem war auffallend, daß die Intensität der roten und der blauen Farbe nach Beendigung der Reduktion weiter zunimmt. Eine weitere 2-elektronige Reduktion der farbigen 2e-Reduktionsprodukte führt zu einem farblosen 4e-Reduktionsprodukt.

b) *Verlauf der Strom-Zeitkurven*

Die bei der Elektrolyse aufgenommenen i-t-Kurven wurden auf einen bei einer einfachen Reduktion zu erwartenden exponentiellen Verlauf hin untersucht. Während unterhalb pH 5 eine gute Übereinstimmung mit der e-Funktion vorliegt, werden die $\log i_0/i$-Werte bei pH-Werten oberhalb 5 mit zunehmender Zeit merklich zu klein, was darauf schließen läßt, daß in diesem pH-Gebiet eine langsame Weiterreduktion stattfindet.

Da die Halbstufenpotentiale für die 2- und 4-elektronige Reduktion mit steigendem pH auseinanderrücken, ist die Weiterreduktion nur durch das Vorhandensein einer Verbindung zu erklären, die bei der zweielektronigen potentiostatischen Reduktion mitentsteht und deren Reduktionspotential positiver liegt als das im Polarogramm des Ninhydrins auftretende. Diese Weiterreduktion tritt oberhalb pH 7 so stark in Erscheinung, daß innerhalb normaler Elektrolysezeiten kein konstanter Reststrom erreichbar ist. Infolgedessen führt die Bestimmung der Zahl der an der Elektrolyse beteiligten Elektronen zu $z > 2$.

c) *Potentiostatische Oxydation des Ninhydrins*

Ninhydrin läßt sich bei pH-Werten oberhalb 8 sowohl potentiostatisch bei einem Potential, bei welchem die Oxydationsstufe auftritt, als auch chemisch, z. B. mit Brom, zweielektronig oxydieren. Das Oxydationsprodukt weist je nach dem pH eine oder zwei insgesamt zweielektronige Reduktionsstufen auf. Außerdem sind zwei Carboxylgruppen feststellbar, deren eine für eine organische Säure relativ stark sauer ist, wie aus der potentiometrischen Titration hervorgeht. Durch zweielektronige Reduktion erhält man daraus eine Verbindung, die polarographisch inaktiv ist und die das gleiche Spektrogramm aufweist wie o-Carboxymandelsäure. Die durch Oxydation aus Ninhydrin erhaltene Verbindung kann somit nur o-Carboxy-phenylglyoxylsäure sein. Eine Bestimmung des pKs-Wertes für die Titration der ersten Stufe ergab einen Wert von etwa 2,2, was mit der Annahme einer α-Ketosäure gut übereinstimmt. Der pKs-Wert der zweiten Stufe liegt bei 5,0 (Benzoesäure 4,19).

Im Polarogramm tritt bis pH 2,8 nur eine zweielektronige Reduktionsstufe auf (Abb. 4); mit steigendem pH sinkt deren Höhe ab, während sich eine zweite Stufe ausbildet, die um etwa 200 mV nach negativeren Potentialen verschoben ist, wobei die Gesamtstufenhöhe konstant bleibt. Bei pH-Werten oberhalb 5 bildet sich eine weitere Stufe aus, deren Potentiallage abermals etwa 200 mV negativer ist und deren Höhe im selben Maße ansteigt, wie die zweite Stufe absinkt (Abb. 5). Es handelt sich hierbei um kinetisch begrenzte Säurestufen, wie sie von *R. Brdička*

und *K. Wiesner*[5] sowie von *K. H. Henke*[6] bei Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure aufgezeigt wurden.

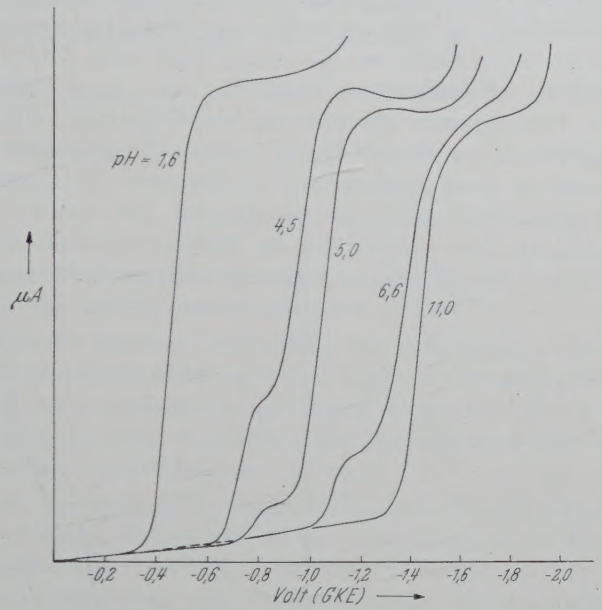


Abb. 4. Polarogramme der o-Carboxy-phenylglyoxylsäure

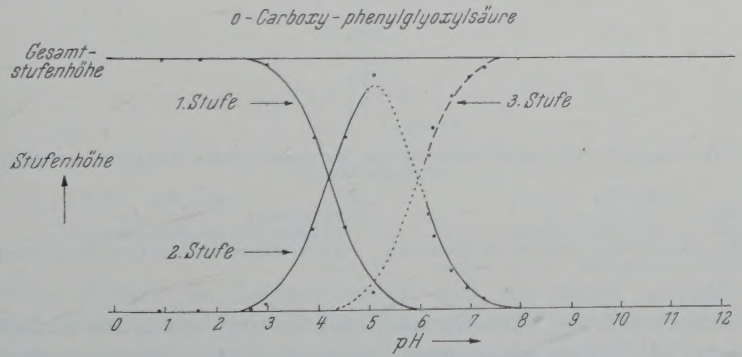


Abb. 5. pH-Abhängigkeit der Stufenhöhen der o-Carboxy-phenylglyoxylsäure

[5] *R. Brdička* und *K. Wiesner*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **12**, 138 (1947).

[6] *K. H. Henke* und *W. Hans*, Z. Elektrochem.-Ber. Bunsenges. Physikal. Chemie **57**, 591 (1953).

III. Das zweielektronige Reduktionsprodukt

a) *pH-Bereich unterhalb 4,5*

Wird Ninhydrin unterhalb pH 4,5 zweielektronig reduziert, so erhält man eine Verbindung, die eine zweielektronige Reduktionsstufe aufweist, und zwar an derselben Stelle, wo die zweite Stufe beim Ninhydrin liegt. Diese Verbindung ist vollkommen beständig auch gegen Luftsauerstoff und zeigt im Polarogramm wie auch im Spektrogramm keine zeitliche Veränderung.

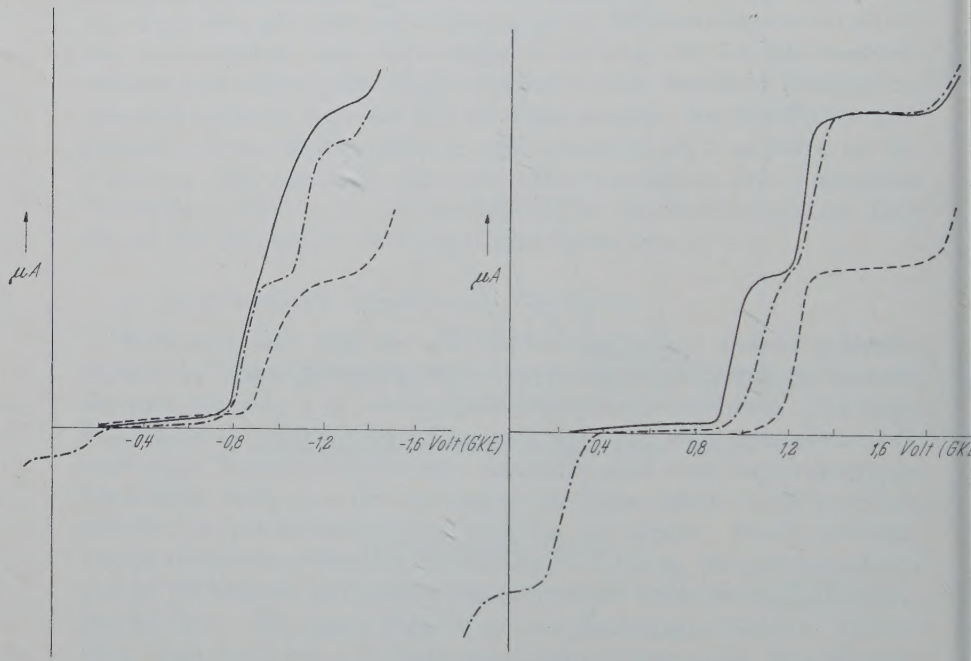


Abb. 6. Polarogramme von verschiedenen Formen des 2e-reduzierten Ninhydrins im sauren und neutralen Gebiet

a) pH = 3,1 24° C
Ninhydrin: ————
direktes 2 e-Reduktionsprodukt: — — — —
2 e-Reduktionsprodukt nach der im Alkalischen erfolgten Umwandlung: —·—·—·—

b) pH = 6,8 5° C
Ninhydrin: ————
primäres 2 e-Reduktionsprodukt: — — — —
2 e-Reduktionsprodukt nach der Umwandlung: —·—·—·—

Zu einer anderen Form des 2e-Reduktionsproduktes des Ninhydrins in diesem pH-Gebiet gelangt man jedoch, wenn man das oben erhaltene Produkt in einem pH-Bereich größer als 6 in das bereits erwähnte und im nächsten Kapitel näher behandelte rote bzw. blaue 2e-Reduktionsprodukt überführt und den pH-Wert der Lösung dann wieder unter 4,5 bringt. Die Lösung ist dann wieder farblos, zeigt aber ein anderes Polarogramm als die ursprüngliche farblose Lösung (Abb. 6a).

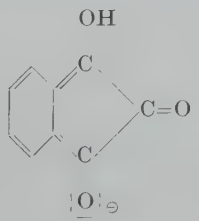
Das Polarogramm weist eine zweite Reduktionsstufe und eine kinetisch begrenzte Oxydationsstufe auf. Die diesem Polarogramm zugrunde liegende Verbindung ist gegen Oxydationsmittel empfindlich und liefert bei der Oxydation Ninhydrin. Eine Umwandlung in das primär erhaltene farblose 2e-Reduktionsprodukt ist nicht festzustellen.

b) *pH-Bereich 4,5 bis 8*

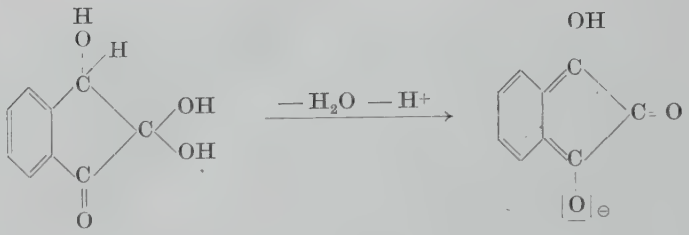
Die 2-elektronige Reduktion im pH-Bereich 4,5 bis 8 führt, wenn sie bei Temperaturen unterhalb 10° C ausgeführt wird, zu einem farblosen Produkt, welches sich langsam in eine rote Verbindung umwandelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist temperatur- und pH-abhängig. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k beträgt $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1} bei pH 7,17 und 18° C, die Aktivierungsenergie etwa 18 kcal.

Während die farblose Verbindung im Polarogramm nur eine zweielektronige Reduktionsstufe aufweist, liegen im Polarogramm der roten Verbindung zwei zweielektronige Reduktionsstufen, die je nach dem pH-Wert auch zu einer vierelektronigen verschmelzen können, und eine zweielektronige Oxydationsstufe vor (Abb. 6 b).

Die rote Verbindung ist gegen Luftsauerstoff außerordentlich empfindlich und liefert ebenso wie bei der potentiostatischen Oxydation als Oxydationsprodukt Ninhydrin. Da für die Oxydation der roten Verbindung zum Ninhydrin eine Oxydation einer Alkoholgruppe nicht in Frage kommt, scheidet das Indanol-(1)-dion-(2,3) als mögliche Struktur aus. Es ist vielmehr anzunehmen, daß eine chinoide Struktur vorliegt, bei der außerdem die Ketogruppe am C-Atom-2 dehydratisiert ist:



Infolge Fehlens der Oxydationsstufe bzw. der damit verbundenen Oxydierbarkeit kann die bei der potentiostatischen Reduktion des Ninhydrins zunächst erhaltene farblose Verbindung nicht als am C-Atom-2 hydratisierte obige chinoide Verbindung erklärt werden. Es muß daher gefolgert werden, daß die zweielektronige Reduktion zunächst zum Indanol-(1)-dion-(2,3)-hydrat-(2) führt. Diese Verbindung lagert sich unter Dehydratation und Abspaltung eines Protons in die obige chinoide um:

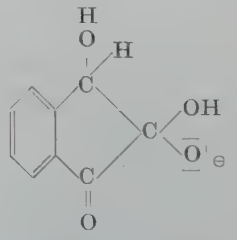


farblos rot

c) *pH-Bereich oberhalb 10*

Wird die unmittelbar nach der 2e-Reduktion im pH-Bereich 4.5 bis 8 erhaltene farblose Lösung auf pH-Werte $> 10{,}5$ gebracht, so tritt im Laufe der Zeit Blaufärbung ein. Es liegen somit auch in diesem pH-Gebiet zwei Formen des 2e-Reduktionsproduktes vor, von denen die eine farblos und die andere blau ist. Die farblose Verbindung zeigt im Polarogramm weitgehende Ähnlichkeit mit den Polarogrammen des Phenylglyoxals und des Ninhydrins in diesem pH-Gebiet. Neben der Ausbildung einer Oxydationsstufe ist das Erscheinen einer Vorstufe mit ausgeprägtem Maximum, dessen Halbstufenpotential um etwa 700 mV positiver ist als das Halbstufenpotential der 2e-Reduktionsstufe, charakteristisch. Sie weist darauf hin, daß ein Nachlieferungsprozeß zur sehr leicht reduzierbaren nichthydratisierten Diketoverbindung aus dem nach Abspaltung eines Protons erhaltenen Anion der einfach hydratisierten Verbindung einsetzen kann.

Die farblose Form des 2e-Reduktionsproduktes des Ninhydrins in diesem pH-Gebiet hat somit eine benzoide Struktur mit zwei Ketogruppen und einer Alkoholgruppe:



Dies einfach ionisierte Indanol-(1)-dion-(2,3)-hydrat-(2) erleidet eine Umlagerung in die blaue Verbindung. Im Polarogramm der blauen Verbindung tritt eine ausgeprägte Oxydationsstufe auf, deren Halbstufenpotential um etwa 230 mV negativer liegt als dasjenige der Oxydationsstufe der farblosen benzoiden Verbindung (Abb. 7). Entsprechend der ziemlich negativ liegenden Oxydationsstufe ist die Verbindung außerordentlich leicht oxydierbar und ergibt bei der Oxydation Nin-

hydrin. Da die benzoide Struktur der farblosen Verbindung außer Zweifel steht, muß für die blaue ebenso wie für die rote Verbindung im neutralen pH-Gebiet eine chinoide Form angenommen werden, die sich von der-

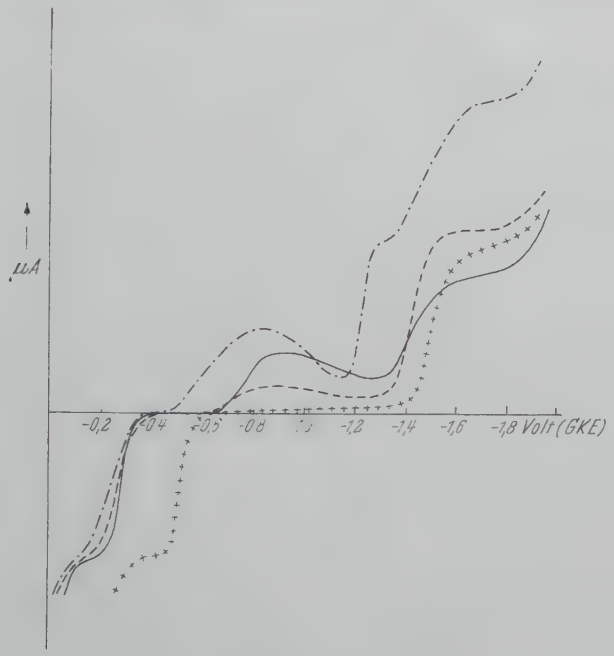
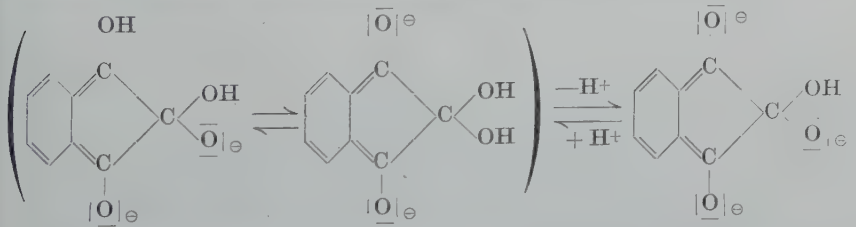


Abb. 7. Polarogramme im alkalischen Gebiet
pH = 12,2; 0° C
Ninhydrin: — · — · — · —
2 e-Reduktionsprodukt vor der Umwandluug: ————————
2 e-Reduktionsprodukt nach der Umwandlung: + + + +
Phenylglyoxal: — — — —

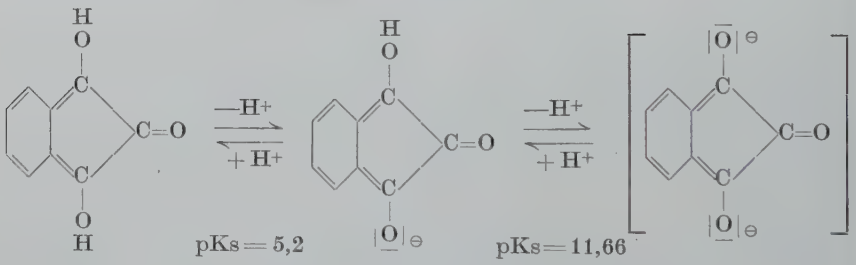
jenigen der roten einerseits durch Hydratation der mittleren Ketogruppe, anderseits durch die Abdissoziation eines weiteren Protons unterscheidet. Folgende Strukturen stehen daher zur Diskussion:

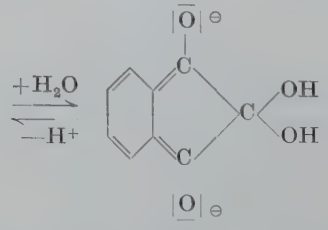


Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Umlagerung der farblosen benzoiden in die blaue chinoide Verbindung beträgt bei pH = 12,0 und einer Temperatur von 18° C $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1}.

d) *Stabilitätsbereiche*

Während die Umwandlung der bei der 2e-Reduktion zunächst entstehenden benzoiden Verbindung in die rote und blaue chinoide als langsame Zeitreaktion erfolgt und eine Umlagerung der benzoiden in die farblose chinoide Verbindung unterhalb pH 4,5 überhaupt nicht beobachtet werden konnte, lassen sich die chinoiden Formen des 2e-Reduktionsproduktes unmittelbar in schneller Ionenreaktion ineinander überführen. Durch potentiometrische Titration ließ sich der pKs-Wert für die Abspaltung des ersten Protons bestimmen, er liegt bei 5,2. Die Abdissoziation des zweiten Protons erfolgt sehr weit im Alkalischen, so daß die Bestimmung des pKs-Wertes aus der Titrationskurve infolge der geringen Konzentration (10^{-3} m) der chinoiden Verbindung nicht mehr möglich ist. Durch spektroskopische Messungen wurde unter der Voraussetzung, daß von der roten chinoiden Verbindung nur ein weiteres Proton abgespalten wird, ein Wert von $2{,}2 \cdot 10^{-12}$ für die Dissoziationskonstante der zweiten Stufe gefunden. Die farblose chinoide Verbindung hat somit die Funktion einer zweibasischen Säure:





blau

Die chinoiden 2e-Reduktionsprodukte des Ninhydrins sind offenbar mit den bei der Auflösung von Hydrindantin in Wasser entstehenden farbigen Verbindungen identisch, für die nach *McCaldin*[7] ganz ähnliche Strukturen vorgeschlagen sind, die sich von den von uns angenommenen z. T. nur durch Mindergehalt von Hydratwasser oder die Lage eines Protons

[7] *D. J. McCaldin*, Chem. Reviews **60**, 39 (1960).

unterscheiden. Durch die von uns in den verschiedenen pH-Bereichen formulierten Strukturen läßt sich das polarographische Verhalten widerspruchsfrei erklären.

Experimentelles

Für unsere Untersuchungen wurde *Merck*sches Ninhydrin (p. a.) verwendet. Als Puffersubstanz dienten Ortho-Phosphat, Pyrophosphat, Phenol und Citronensäure.

Zur Konstanthaltung des Kathodenpotentials wurde der Standard-Potentiostat 300/0,01/-5 der Elektronischen Werkstätten, Göttingen, benutzt.

Für die Elektrolysen an der gerührten Hg-Elektrode haben wir eine Zelle (Abb. 8) konstruiert, die es gestattete, alle anfallenden Untersuchungen in dem Elektrolysengefäß durchzuführen, ohne Gefahr zu laufen, daß durch etwaige Luftoxydation bei Gefäßwechsel Veränderungen in den Elektrolysenprodukten eintreten. Sie besteht aus einem großen Elektrodenraum (*a*), in den von oben Gegenelektrode (*b*), Rührer (*c*), Kalomelelektrode (*d*) und durch weitere Ansatzstutzen Thermometer, Gasdurchleitungsrohre, Einfülltrichter und zusätzlich eine Tropfelektrode eingesetzt werden. Alle Ansätze sind mit Glasschliffen versehen. Die Tropfelektrode gestattet, polarographische Aufnahmen im Elektrolysengefäß durchzuführen, was vor allem für die Untersuchungen der luftempfindlichen blauen und roten Teilreduktionsprodukte von Vorteil war. Nach Beendigung der Elektrolyse ließen sich in dem Gefäß weitere Reaktionen verfolgen. Die Elektrolysen wurden bei einer Temperatur von 20° C und zum Teil 0° C durchgeführt. Die Depolarisatorkonzentration betrug 10^{-3} m, die Pufferkonzentration 10^{-1} m. Die Polarogramme wurden mit einem Polarographen der Institutsbauart nach *Nann-Holleck*, *NH 2*, aufgenommen. Die Potentiale beziehen sich auf die gesättigte Kalomelelektrode (*GKE*).

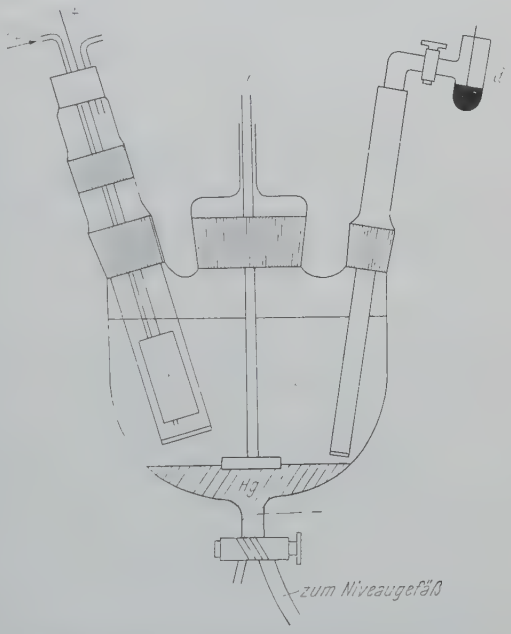


Abb. 8. Elektrolysengefäß für potentiostatische Untersuchungen an gerührter Quecksilberelektrode

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 7. Mitt.:

Der thermische Abbau von reinsten Aluminiumhydroxyden

Von

Karl Torkar

unter Mitarbeit von **H. Egghart, H. Krischner** und **H. Worel**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule in Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1961)

Reinste Aluminiumhydroxyde wurden unter Beachtung bestimmter, stets gleichbleibender Versuchsbedingungen thermisch abgebaut. Die Wasserabgabe wurde thermogravimetrisch, die strukturelle Umwandlungsfolge mittels *Debye-Scherrer*-Aufnahmen verfolgt. Der Abbau von Bayerit wurde elektronenmikroskopisch verfolgt und der Einfluß der Teilchengröße sowie des Kristallisationszustandes auf die Abbaufolge untersucht.

Einleitung

In der ersten Mitteilung[1] dieser Veröffentlichungsreihe haben wir auf die große Mannigfaltigkeit in der Literatur der Al-Hydroxyde bezüglich der Abbauformen und der Reaktionswege, die von verschiedenen Autoren angegeben wurden, hingewiesen. Die Tatsache, daß uns in unserem Reinstbayerit, im Autoklavenböhmit sowie im Diaspor Präparate zur Verfügung stehen, die physikalisch völlig einheitlich und überdies verunreinigungsfrei sind, gab uns die Möglichkeit in die Hand, für diese Al-Hydroxyde Entwässerungskurven und Abbaufolgen aufzunehmen, die weder von Verunreinigungen noch von sonstigen äußeren Einflüssen gestört waren.

Hinsichtlich der Untersuchungsmethoden erwies es sich als notwendig, einheitliche Versuchsbedingungen anzuwenden. Die Temperatursteigerung

[1] *K. Torkar* und *O. Bergmann*, Mh. Chem. **91**, 400 (1960).

mußte so bemessen werden, daß die Abbauformen voll zur Ausbildung kommen können und daß sich der Wassergehalt einstellen kann, der der jeweiligen Temperaturstufe entspricht. Wir haben daher bei dieser und bei allen späteren Arbeiten, soweit es sich als zweckmäßig erwies, einen Aufheizrhythmus von 20° pro 12 Stdn. festgesetzt.

Der thermische Abbau von Bayerit

Ein Reinstbayerit, hergestellt aus Al-Äthylat (vgl. Mitt. 2)[2], wurde thermisch abgebaut. Dieses Präparat, das nach Behandlung des Hydrolysenproduktes mit Ultraschall und nachfolgender Sedimentation erhalten wurde, wies eine Teilchengröße von über 1 μ auf und zeigte kegelförmige Gestalt („Kegelfraktion"). Es wurde eine thermogravimetrische Abbaureihe, beginnend bei 60°, in Stufen von 20° pro 12 Stdn. durchgeführt. Parallel dazu wurde ein Präparat erhitzt und bei jeder Temperaturstufe eine Röntgenprobe entnommen.

Die thermogravimetrische Apparatur bestand aus einem einseitig verschlossenen, in der Vertikalen verschiebbaren Röhrenofen, in den ein Quarzrohr eingehängt war. Die Probe befand sich in einem Platintiegel, der mittels eines Platindrahtes am Balken einer analytischen Waage befestigt war, die sich gut isoliert über dem Ofen befand. Die Beheizung erfolgte elektrisch mittels eines Regeltransformators, der über einen magnetischen Spannungskonstanthalter vom Netz gespeist wurde. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Ni—NiCr-Thermoelement. Die Apparatur befand sich in einem temperaturkonstanten Raum (22°), dessen Luftfeuchtigkeit zwischen 30 und 40% relativer Feuchtigkeit betrug. Die parallel dazu durchgeführten Erhitzungsreihen zur Herstellung der Röntgenproben wurden in einem Röhrenofen mit Platinheizwicklung durchgeführt. Bei jeder Temperaturstufe wurde eine Probe entnommen und eine *Debye-Scherrer*-Aufnahme angefertigt.

Die voll ausgezogene Kurve in Abb. 1 gibt den Verlauf der Entwässerung bei Reinstbayerit (Kegelfraktion) wieder. Auf der Ordinate ist der Wassergehalt in Molen, bezogen auf ein Mol Al_2O_3, aufgetragen, auf der Abszisse die Temperatur.

Der Kurvenverlauf zeigt bis 200° nahezu Gewichtskonstanz. Dies beweist, daß der untersuchte Bayerit sehr gut kristallisiert war und als definierte Substanz eine eindeutige Zersetzungstemperatur hat. Der geringe Wasserverlust bei 220° äußert sich bereits in der parallel geführten Röntgenreihe. In der *Debye-Scherrer*-Aufnahme sind bei 220° neben den Bayeritlinien wenig Böhmit sowie die stärksten Linien des η-Al_2O_3 nachweisbar. Der sehr starke Wasserverlust bei 240° ist mit völligem Abbau des Bayerits zu Böhmit und η-Al_2O_3 verbunden. Daraus, daß die Intensität der Böhmitlinien bei 220 und 240° gleich ist, während der η-Al_2O_3-Anteil stark zunimmt, kann man schließen, daß Böhmit und η-Al_2O_3

[2] *K. Torkar, H. Biegler, H. Egghart, G. Faye* und *H. Worel*, Mh. Chem. **1**, 450 (1960).

nicht gleichzeitig entstehen, sondern daß sich am Beginn der Bayeritzersetzung zunächst Böhmit bildet. Diese geringe Böhmitmenge bleibt bei dieser Temperaturerhöhung bestehen, daneben wandelt sich aber der noch vorhandene Bayerit in η-Al_2O_3 um. Der kleine Knick bei 420° rührt von der Zersetzung des Böhmits her. Aus dem Vergleich der vorhergehenden Entwässerungsetappen mit der Wasserabgabe zwischen 420 und 440° läßt sich der Böhmitanteil mit 5% angeben. Ab 450° fällt der Wassergehalt parabolisch ab und nähert sich Null. Die thermogravimetrische Untersuchung wurde bei 960° abgebrochen.

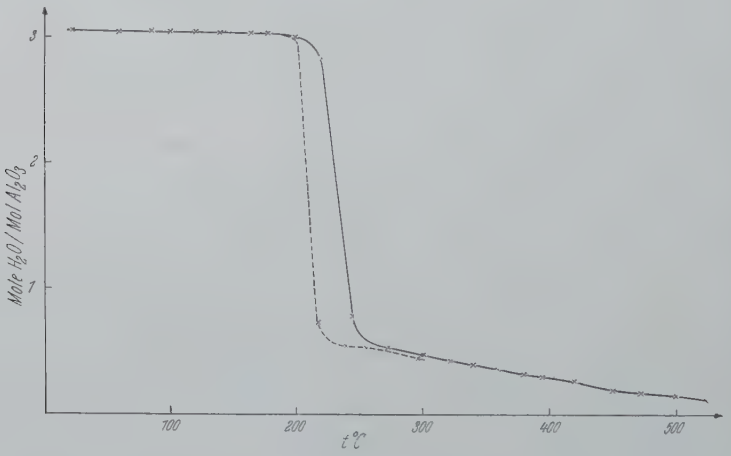


Abb. 1. Thermogravimetrische Abbaukurve von Reinst-Bayerit

In der Röntgenreihe zeigte sich bei 720° die Bildung einer neuen Form an. Es treten Linien entsprechend $d = 2{,}85$ Å und $d = 2{,}72$ Å auf, und ab 760° liegt ein Debyeogramm vor, das dem ϑ-Al_2O_3 von *A. S. Russel*[3] entspricht. Die Linien des ϑ-Al_2O_3 erreichen bei 900° ihre maximale Intensität, allerdings tritt schon ab 800° die Linie entsprechend $d = 2{,}08$ Å (113) des α-Al_2O_3 hinzu. und ab 860° sind schon mehrere Linien des α-Al_2O_3 gut sichtbar. Über 960° sinkt der Anteil an ϑ-Al_2O_3 rapid ab, und bei 1020° enthält das Debyeogramm außer scharfen und kräftigen Linien des α-Al_2O_3 nur mehr schwach die Doppellinie des ϑ-Al_2O_3 entsprechend $d = 2{,}85$ und 2,72 Å. Ab 1060° ist an dieser Stelle nur mehr eine Linie zu beobachten, von welcher *M. H. Jellinek* und *J. Fankuchen*[4] glauben, daß sie dem α-Al_2O_3 zuzuordnen ist. Wir teilen diese Ansicht nicht, sondern halten diese Linie für eine Interferenz der Cu-K_β-Strahlung.

[3] *A. S. Russel*, Technic. Paper No. 10, Alumina Properties, Aluminium Comp. America 1953.

[4] *M. H. Jellinek* und *I. Fankuchen*, Ind. Engng. Chem. **41**, 2259 (1949).

In Tab. 1 sind die Entwässerung und das Umwandlungsgeschehen des Reinst-Bayerits in seinen wesentlichen Phasen zusammengefaßt. Die vollständigen Ergebnisse sind wiedergegeben bei *H. Egghart*[5]. Eingeklammerte Worte bedeuten, daß von der betreffenden Form nur sehr wenig vorhanden ist, zwei Klammern deuten darauf hin, daß die Form in den *Debye-Scherrer*-Aufnahmen gerade erkennbar ist.

Tabelle 1. Der thermische Abbau von Reinst-Bayerit

Temp. °C	Mole H_2O/Al_2O_3	Röntgenauswertung
60	3,040	Bayerit
200	2,985	Bayerit
220	2,808	Bayerit + Eta + (Böhmit)
245	0,776	Eta + (Böhmit)
420	0,263	Eta + (Böhmit)
450	0,189	Eta
620	0,062	Eta
720	0,042	Eta + Theta (beginnend)
800	0,031	Theta + Alpha (beginnend)
900	0,022	Theta + Alpha
960	0,011	Theta + Alpha
980		Alpha + Theta
1020		Alpha + (Theta)
1080		Alpha

Bemerkenswert ist auch, daß mit dem ersten Auftreten von α-Al_2O_3 bei 800° dieses hier bei einer Temperatur erhalten wird, die sonst nirgends in der Literatur erwähnt worden ist. Es ist dies auf die absolute Reinheit des Präparates sowie auf die lange Reaktionsdauer zurückzuführen.

Wie Tab. 1 zeigt, verursacht schon ein Wasserverlust von rund 0,2 Mol Wasser pro Mol Al_2O_3 das Auftreten von γ_i-Al_2O_3 und Böhmit in einer röntgenographisch gut nachweisbaren Menge. Die Wasserabgabe scheint also fast gleichzeitig mit dem Gitterumbau vor sich zu gehen. *W. Hüttig* und *H. Ginsberg*[6] sowie *M. Prettre, B. Imelik, L. Blanchin* und *M. Petitjean*[7] nehmen dagegen an, daß der Gitterumbau hinter der Wasserabgabe nachhinkt. Als krasses Beispiel dafür führen sie einen Defizitärböhmit an, der mit nur 0,54 Molen H_2O pro Mol Al_2O_3 bei der Entwässerung von Hydrargillit erhalten wurde. Genau so wie wir bezweifeln auch *D. Papée* und *R. Tertian*[8] die Existenz dieses Defizitärböhmites und halten ihn eben-

[5] *H. Egghart*, Dissertation Technische Hochschule Graz (1958).

[6] *W. Hüttig* und *H. Ginsberg*, Z. allg. anorg. Chem. **278**, 92 (1955).

[7] *M. Prettre, B. Imelik, L. Blanchin* und *M. Petitjean*, Angew. Chemie **65**, 549 (1953).

[8] *D. Papee* und *R. Tertian*, Bull. Soc. Chim. France **1955**, 983.

falls für ein Gemisch von Böhmit und χ-Al_2O_3. Als Beweis hiefür läßt sich anführen, daß dieser Defizitärböhmit eine große spezifische Oberfläche hat, während Böhmit sonst nur eine kleine Oberflächenentwicklung aufweist. Die bei dem Defizitärböhmit gemessene große Oberfläche spricht also für das Vorhandensein einer oxydischen Abbauform.

Elektronenmikroskopische Verfolgung des thermischen Abbaues von Reinstbayerit

Unter dem Elektronenmikroskop zeigte der bei unseren Versuchen verwendete Reinstbayerit kegel- bzw. pyramidenförmige Gestalt (vgl.

Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Theta-Al_2O_3 (8000 ×)

Mitt. 2)[2]. Diese pyramidenförmigen Teilchen treten nicht erst nach der Ultraschallbehandlung auf, sind also keine Spalt- oder Bruchstücke, sondern frei gewachsene Partikel. Die Gestalt der Teilchen kann ein Hinweis sein, daß die von *A. Unmack*[9] vorgeschlagene Raumgruppenteilung des Bayerits (C^5_h) nicht richtig ist. Diese schließt Pyramiden aus, da eine Digyre und eine horizontale Symmetrieebene vorhanden sein müßten. Bei der Einteilung in das hexagonale System, wie sie u. a. *V. Montoro*[10] vornahm, stößt man auf diesen Widerspruch nicht.

Zur Aufnahme gelangten Reinstbayerit sowie dessen Abbauprodukte bei verschiedenen Temperaturen. Es zeigte sich, daß die charakteristische Kegelgestalt des Bayerits bis zur Entstehung des α-Al_2O_3 beständig ist. Dies ist um so bemerkenswerter, da bei der Entstehung des η- und ϑ-Al_2O_3 grundlegende strukturelle und chemische Veränderungen vor sich gehen.

[9] *A. Unmack*, 2. Int. Congr. Cristallogr. 1951 (Stockholm), Inorganic Structures No. 8, Section B.

[10] *V. Montoro*, Ric. Sci. Progr. Techn. **13**, 565 (1942).

Wahrscheinlich sind die kleinsten Bausteine des γ_1- und ϑ-Al_2O_3 in Vorzugsrichtungen angeordnet, die durch die Struktur des Bayerits vorgegeben sind.

Die ersten äußeren Veränderungen der Präparate konnten bei 840° festgestellt werden. Das α-Al_2O_3 zeigt sich bei der Aufnahme der C-Hüllen als schwarze, scharfkantige Flecken, da es nicht aus den Hüllen gelöst werden kann. Ab 1020° ist zu erkennen, daß die Kegel bei der α-Al_2O_3-Bildung Schichten parallel zur Kegelbasis bilden (vgl. Abb. 2). Wenn diese Schichtung nur ein Sichtbarwerden einer vorher viel feineren Schichtung bedeutet, so wird die große spezifische Oberfläche der Gamma-Aluminiumoxyd-Formen, besonders aber des γ_1-Al_2O_3 verständlich.

An dieser Stelle möchten wir Herrn Dr. *F. Grasenick*, Leiter der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie, für die Hilfe bei der Anfertigung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen herzlich danken.

Stufenweiser isothermer Abbau von Bayerit

Wir haben schon in der Einleitung erwähnt, daß die Erhitzungsgeschwindigkeit von 20°/12 Stdn. immer noch relativ schnell ist, sich daher die den einzelnen Temperaturstufen entsprechenden Zustände nicht voll einstellen können. In einer weiteren Versuchsreihe haben wir daher Reinstbayerit nochmals thermogravimetrisch abgebaut, diesmal aber bei stufenweiser isothermer Erhitzung, d. h. es wurde so lange bei einer eingestellten Temperatur verweilt, bis keine Gewichtsänderung mehr festgestellt werden konnte. Die strichliert gezeichnete Kurve in Abb. 1 und Tab. 2 veranschaulichen die Ergebnisse dieses Abbaues.

Tabelle 2

Temp. °C	Mole H_2O/Mol Al_2O_3
140	3,020
178	3,010
190	2,990
200	2,960
217	0,730
240	0,540
255	0,530
275	0,497
297	0,452

Diese Versuchsreihe zeigte die völlige Beständigkeit des Bayerits bis 200°. Für die vollkommene Zersetzung bei 217° wurden 3 Wochen benötigt. Ein anderer Versuch zeigte aber, daß schon bei 205° ein kontinuierlicher Wasserverlust dieser Bayeritfraktion eintritt, doch ist die Zerset-

zungsgeschwindigkeit sehr gering. Die Zersetzungstemperatur des Bayerits läßt sich also etwa mit 205° angeben. Der auffallend niedrige Umsatz im Gleichgewicht läßt vermuten, daß der Entwässerungsvorgang bei Bayerit mit einer großen Aktivierungsenergie bzw. mit einer großen sterischen Hinderung behaftet ist. Auf Grund der thermogravimetrischen Daten errechneten wir die Aktivierungsenergie der Bayeritzersetzung mit 50 kcal. Dieser Wert erscheint hoch, doch kamen andere Autoren für die Zersetzung von Hydrargillit auf andere Weise zu ähnlichen Werten: vgl. *R. Fricke* und *M. Severin*[11], *R. Goton*[12] sowie *K. M. Wank*[13].

Der thermische Abbau von Böhmit

Die thermogravimetrischen Abbaureihen von Böhmit sowie von Diaspor wurden in derselben Apparatur vorgenommen, wie sie beim Abbau von Bayerit beschrieben wurde. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug ebenfalls 20°/12 Stdn. Parallel dazu wurde eine Probe im Röhrenofen erhitzt und bei jeder Temperaturstufe eine Röntgenprobe entnommen.

Als Präparat A wurde ein Böhmit abgebaut, der aus metallischem Al und Wasserdampf im Autoklaven hergestellt wurde (vgl. Mitt. 3)[14]. Al-Blech (99,996%) wurde bei 300° und 87 at 20 Stdn. im Autoklaven belassen. Der erhaltene Böhmit hatte einen Wassergehalt von 1,029 Mol, seine Dichte betrug 3,08. Die Teilchengröße betrug etwa 1 μ. Vor Beginn des Abbaues wurde das Präparat mit Ultraschall behandelt, um gebildete Agglomerate gleichmäßig zu verteilen.

Präparat B war ein Böhmit, der aus Reinstbayerit, hergestellt aus Al-Äthylat (vgl. Mitt. 2)[2] nach Autoklavenbehandlung, erhalten wurde. Eine Kegelfraktion des Bayerits wurde 92 Stdn. bei 215° und 23 at im Autoklaven belassen. Der erhaltene Böhmit hatte einen Wassergehalt von 1,118 Molen, die Dichte betrug 3,18. Die Teilchengröße lag zwischen 1 und 2 μ. Vor Einsatz in die Thermogravimetrie wurde dieses Präparat 24 Stdn. bei 110° getrocknet.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Abbaureihe sind in Abb. 3 wiedergegeben. Auf der Ordinate ist der jeweilige Wassergehalt in Molen, bezogen auf ein Mol Al_2O_3, aufgetragen. Die Abszisse gibt die Temperatur an. Der Verlauf dieser Kurven zeigt, daß das Gewicht der Proben bis 160° konstant bleibt, die maximale Wasserabgabe aber erst zwischen 440 und 480° erfolgt. Die nachfolgende Tab. 3 soll über die wichtigsten Stufen der Wasserabgabe Aufschluß geben (die vollständige Tabelle ist bei *H. Worel*[15] und *H. Krischner*[16] niedergelegt).

[11] *R. Fricke* und *H. Severin*, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 287 (1932).
[12] *R. Goton*, Thèse Univ. Lyon (1955).
[13] *K. M. Wank*, Diplomarbeit Technische Hochschule Graz (1959).
[14] *K. Torkar, H. Worel* und *H. Krischner*, Mh. Chem. **91**, 653 (1960).
[15] *H. Worel*, Dissertation Technische Hochschule Graz (1957).
[16] *H. Krischner*, Diplomarbeit Technische Hochschule Graz (1957).

Tabelle 3

°C	Mol Wasser Böhmit A	Mol Wasser Böhmit B	°C	Mol Wasser Böhmit A	Mol Wasser Böhmit B
160	1,028	1,118	460	0,275	0,126
200	1,026	1,114	480	0,120	0,108
260	1,018	1,103	500	0,107	0,096
320	1,007	1,039	600	0,065	0,046
380	0,998	0,986	700	0,043	0,016
400	0,965	0,954	760	0,020	0,008
420	0,896	0,869	860	0,015	0,000
440	0,682	0,564	970	0,008	0,000

Die gleichzeitig durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen zeigten, daß das Gitter des Böhmits bis 400° rein erhalten bleibt. Zwischen 420 und 440° ist neben Böhmit bereits γ-Al_2O_3 nachweisbar. Oberhalb

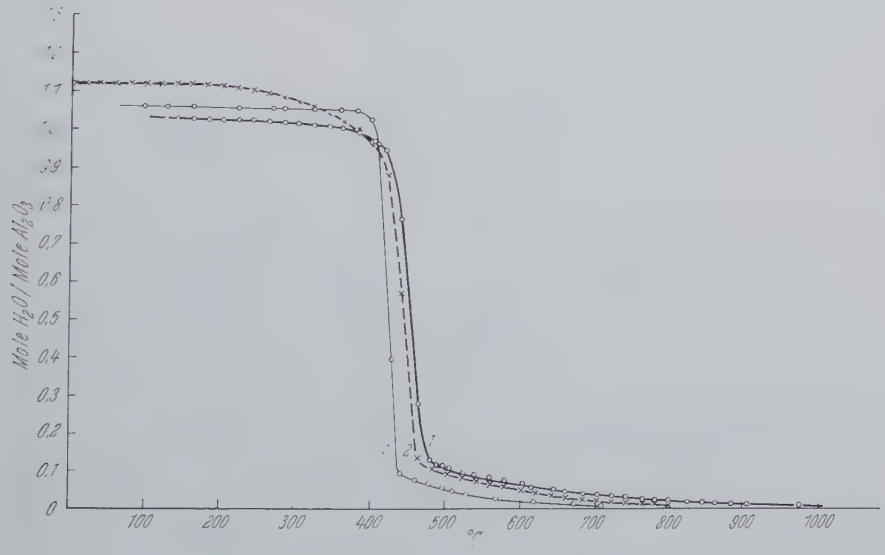


Abb. 3.
——— Thermogravimetrische Abbaukurve von Böhmit ($Al + H_2O$)
– – – – – Thermogravimetrische Abbaukurve von Diaspor
—×—×—×— Entwässerungskurve von Böhmit aus Bayerit

dieser Temperaturen ist nur noch γ-Al_2O_3 festzustellen. Bei 780° treten die ersten Linien der Delta-Gruppe auf, die bei 860° rein vorhanden ist. Zwischen 940 und 980° treten die stärksten Linien des α-Al_2O_3 auf. Wenig über 1000° sind sämtliche Interferenzen des α-Al_2O_3 scharf abgebildet.

Der Vergleich der Abbaukurven des Böhmits A und B zeigt, daß sich diese verschieden hergestellten reinen Präparate sehr ähnlich ver-

halten. Als Abbauprodukte wurde bei beiden Präparaten γ-Al_2O_3 und δ-Al_2O_3 erhalten, deren Linienfolge mit den Werten übereinstimmen, die *H. C. Stumpf* und *A. S. Russel*[17] für γ- bzw. δ-Al_2O_3 beschrieben. Der Kristallaufbau des Böhmits ändert sich bereits bei einer geringen Wasserabgabe (etwa 1%), worauf das Erscheinen einer verwaschenen Linie bei $d = 1{,}40$ Å bei etwas über 400° im Röntgendiagramm schließen läßt. Ein Nachhinken des Gitterumbaues mit der Wasserabgabe, wie es *W. Hüttig* und *H. Ginsberg*[6] auf Grund ihrer Arbeiten gefunden haben, ist also auch hier nur in ganz geringem Maße feststellbar.

Der Abbau von Diaspor

Ein Diaspor, hergestellt durch Druckbewässerung von aktivem α-Al_2O_3 (vgl. Mitt. 5)[18], wurde ebenfalls thermogravimetrisch abgebaut. Das Ausgangspräparat hatte einen Wassergehalt von 1.06 Molen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug, gleich wie bei Böhmit, 20°/12 Stdn. In Tab. 4 sind einige charakteristische Werte der Abbaureihe angegeben (vollständige Tabelle bei *H. Krischner*[19]):

Tabelle 4

°C	Mol Wasser	°C	Mol Wasser
125	1,061	420	0,393
160	1,059	440	0,099
200	1,059	460	0,081
260	1,057	480	0,069
320	1,052	500	0,057
380	1,034	600	0,021
400	0,960	700	0,000

In Abb. 3 sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt. Aus dem Vergleich mit den beiden Abbaukurven von Böhmit kann man ersehen, daß die Wasserabgabe beim Diaspor etwa bei derselben Temperatur beginnt wie bei Böhmit, jedoch früher beendet ist.

Das bei der Entwässerung von Diaspor gebildete α-Al_2O_3 zeigte elektronenmikroskopisch dieselbe stäbchenförmige Gestalt wie das Ausgangsprodukt.

Der Einfluß der Teilchengröße

Die im bisherigen Teil dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen bezogen sich auf Präparate, deren Teilchen größer als 1 μ waren. Um nun den Einfluß der Teilchengröße zu ermitteln, wurde eine „Feinfrak-

[17] *H. C. Stumpf, A. S. Russell, J. W. Newsome* und *C. M. Tucker*, Ind. Engng. Chem. **42**, 1398 (1950).

[18] *K. Torkar* und *H. Krischner*, Mh. Chem. **91**, 757 (1960).

[19] *H. Krischner*, Dissertation Technische Hochschule Graz (1959).

tion" des Äthylatbayerits thermisch abgebaut. Dieses Präparat bestand, ebenso wie die früher untersuchten Proben, aus kegelförmigen Kristallen, doch waren diese kleiner als 1 μ. Über die Trennung dieser beiden Fraktionen wurde bereits in Mitt. 2[1] berichtet.

Beim thermischen Abbau der gröberen Kegelfraktion trat neben γ_i-Al_2O_3 immer ein, wenn auch geringer, Anteil Böhmit auf. Diese geringe Böhmitmenge beeinflußte die weitere Abbaufolge allerdings nicht. Beim Abbau der Bayerit-Feinfraktion dagegen ergab sich die reine Abbaufolge:

Bayerit → Eta → Theta → Alpha-Al_2O_3, ohne Ausbildung einer Böhmitphase.

Dies führt deutlich vor Augen, daß die Teilchengröße nicht nur auf die Reaktionsbereitschaft, sondern auch auf die Reaktionsrichtung Einfluß nimmt. Dabei fällt interessanterweise schon ein so geringer Größenunterschied ins Gewicht, wie er zwischen Kegel- und Feinfraktion besteht. Allerdings nimmt der Böhmitanteil im Abbauprodukt mit Größerwerden des Ausgangs-Bayerits stark zu.

Die höhere Aktivität der Feinfraktion setzt auch die Zersetzungstemperatur herab. Bei 200° ist nur bei der Feinfraktion die erste Linie des γ_i-Al_2O_3 erkennbar, bei 220° ist die Intensität der γ_i-Linien bei der Feinfraktion stärker als bei der Kegelfraktion.

Einfluß des Kristallisationszustandes

Es ist von uns schon wiederholt bemerkt worden, daß neben dem Reinheitsgrad auch die kristalline Durchbildung für das Verhalten von Al-Hydroxyden und -Oxyden beim thermischen Abbau maßgebend ist. Gegenstand der nun folgenden Untersuchungen sollte es sein, zu erkennen, wie weit und in welcher Richtung im Verlaufe einer Erhitzungsreihe die Temperatur auf Ausmaß und Richtung einer Ordnung Einfluß nimmt. Den Versuchen wurden die folgenden 5 Präparate unterworfen.

I. Reinstbayerit Kegelfraktion (als Testsubstanz).
II. Ein röntgenamorpher Stoff, der durch Hydrolyse von Al-Äthylat an der Zimmerluft entstand und seinen amorphen Zustand auch nach einjähriger Alterung an der Luft behielt.
III. Ein röntgenamorpher Stoff, der durch Hydrolyse von Al-Äthylat in 30proz. H_2O_2 bei 0° C und 2stdg. Alterung unter H_2O_2 bei 0° C erhalten wurde.
IV. Ein röntgenamorpher Stoff, der durch Hydrolyse von Al-Äthylat in mit CO_2 gesättigtem Wasser gewonnen wurde.
V. Ein schlecht strukturierter Böhmit, hergestellt durch Hydrolyse von Al-Äthylat in Wasser bei 72° C und anschließende 2stdg. Alterung. Zeigte sehr breite und diffuse Röntgeninterferenzen.

Diese Stoffe wurden im Laufe einer Stunde von Zimmertemperatur auf 400° erhitzt und dann je eine Stunde bei 400, 450, 500 bis zu 1100° gehalten, also nach einem Rhythmus von 50°/Stde. aufgeheizt. Tab. 5 gibt Aufschluß über die Ergebnisse.

Gut kristallisierte Hydroxyde ergeben also beim thermischen Abbau relativ gut kristallisierte Abbauformen, die dann bei höheren Temperaturen in die entsprechenden gut kristallisierten Hochtemperaturformen übergehen. Aus amorphen Ausgangsmaterialien entstehen amorphe Abbauprodukte, die mit zunehmender Wärmebehandlung teilweise sukzessive, teilweise bei einer bestimmten Temperatur in η-Al_2O_3 übergehen, welches immer sehr breite und diffuse Röntgeninterferenzen aufweist. Das schlecht strukturierte η-Al_2O_3 bleibt bis 1000° erhalten, während dasselbe aus I von Anfang an schärfere Linien zeigt und schon bei 800° in die gut kristallisierte ϑ-Form übergeht. Bei III und IV tritt der interessante Fall ein, daß das η-Al_2O_3 direkt in α-Al_2O_3 übergeht. Dies konnte bisher noch nicht beobachtet werden. Dabei muß noch gesagt werden, daß auch das aus III und IV entstehende α-Al_2O_3 gut durchkristallisiert ist und scharfe Röntgeninterferenzen zeigt.

Einen Stoff, der nur die Linie entsprechend $d = 1{,}40$ Å zeigte, erhielten auch *D. Papée* und *R. Tertian*[8], als sie Bayerit und Hydrargillit bei 10^{-2} Torr abbauten. Die Autoren betrachteten diesen Körper als selbständige Form und gaben ihr den Namen ρ-Al_2O_3. Die große Wiederbewässerungsfreudigkeit dieser Form und die Tatsachen, daß nur die 1,40-Linie, die Hauptlinie aller „Gamma-Formen" erkennbar ist, daß im Vakuum, weil bei besonders tiefer Temperatur, sehr schlecht strukturierte Stoffe entstehen müssen, lassen uns das ρ-Al_2O_3 als selbständige Form anzweifeln. Wir glauben vielmehr, daß es sich dabei um den Beginn einer Ordnung in Richtung η-Al_2O_3 handelt.

Präparat V unterscheidet sich von gut kristallisiertem Böhmit nicht nur hinsichtlich der Qualität der Abbauformen, es ist auch ein Unterschied in den Abbaufolgen festzustellen. Für gut kristallisierten Böhmit gilt:

$$\text{Böhmit} \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \delta\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3,$$

der Abbau des Präparates V hingegen ergab:

$$\text{Böhmit} \rightarrow \eta \rightarrow \vartheta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3.$$

Die Tatsache, daß also schlecht strukturierter Böhmit eine andere Abbaufolge ergibt als gut durchgebildeter, ist mit eine Ursache für die große Mannigfaltigkeit des Al_2O_3-Gebietes und der oft unterschiedlichen Ergebnisse verschiedener Autoren. Dies läßt zum Beispiel die Unterschiede in den Veröffentlichungen von *H. C. Stumpf* und *A. S. Russel*[17]

Tabelle 5

Temp. °C	I	II	III	IV	V
400	Eta	am. + 1,40	am.	am.	Eta + Bö
450	Eta	am. + 1,40	am.	am.	Eta
500	Eta	am. + (Eta)	am.	am. + 1,40	Eta
550	Eta	am. + (Eta)	am.	am. + 1,40	Eta
600	Eta	am. + (Eta)	am.	am. + 1,40	Eta
650	Eta	(Eta)	am.	am. + (Eta)	Eta
700	Eta	(Eta)	am.	am. + (Eta)	Eta
750	Eta	Eta	am.	Eta	Eta
800	Theta	Eta	Eta	Eta	Eta
850	Theta	Eta	Eta	Eta	Eta
900	Theta	Eta	Eta	Eta	Eta-Theta
950	Theta	Eta	Eta	Eta	Eta-Theta
1000	Theta	Eta-Theta	Eta	Eta	Theta
1050	Theta + Alpha	Theta + Alpha	Alpha + Eta	Eta + Alpha	Alpha + Theta
1100	Alpha	Alpha	Alpha	Alpha	Alpha

am. = amorph.
am. + 1,40 = diffus geschwärztes Debyeogramm plus eine schwache diffuse Linie entsprechend $d = 1{,}40$ Å.
am. + (Eta) = diffus geschwärztes Debyeogramm plus schwache diffuse Linien entsprechend $d = 1{,}40$ Å und $d = 1{,}99$ Å.
Eta-Theta = Eta-Al_2O_3 im Übergang zu Theta-Al_2O_3.

und *H. Thibon, J. Charrier* und *R. Tertian*[20] über die Abbaufolgen von Böhmit und Hydrargillit ohne weiteres verstehen.

Unseren Beobachtungen zufolge hat das nachstehende Abbauschema Gültigkeit:

1. Für amorphe Aluminiumhydroxyde, wenn dieser Zustand besonders ausgeprägt ist:

$$\text{Amorph} \rightarrow \eta \text{ (sehr diff.)} \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3.$$

2. Für amorphe Aluminiumhydroxyde, wenn dieser Zustand weniger ausgeprägt ist, und für sehr schlecht strukturierte Aluminiumhydroxyde:

$$\underset{}{\text{Amorph}} \xrightarrow[\text{(diff.)}]{} \eta \xrightarrow[\text{(diff.)}]{} \vartheta \xrightarrow[\text{(diff.)}]{} \alpha\text{-}Al_2O_3.$$

3. Für gut kristallisierte Aluminiumhydroxyde (s. bei *H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome* und *C. M. Tucker*[17], bei *A. S. Russel*[3], *H. Krischner*[16] und *H. Egghart*[5]):

a) $\text{Hydrargillit} \rightarrow \chi \rightarrow \varkappa \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3.$
b) $\text{Bayerit} \rightarrow \eta \rightarrow \vartheta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3.$
c) $\text{Böhmit} \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3.$

Da Bayerit, wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, im gut kristallisierten Zustand sowie im schlecht strukturierten Zustand dieselbe Abbaufolge zeigt, ist es verständlich, daß hinsichtlich der Abbaufolge hier keine Meinungsverschiedenheiten zwischen einzelnen Autoren herrschen. Die verschiedenen Abbauprodukte von gut bzw. schlecht kristallisiertem Hydrargillit und Böhmit bedingen allerdings unterschiedliche Abbaureihen. Die Abbaufolge Amorph $\rightarrow \eta \rightarrow \alpha$ und Amorph $\rightarrow \eta \rightarrow \vartheta \rightarrow \alpha$ erscheinen so als Typen des thermischen Abbaues strukturloser Aluminiumhydroxyde. Die Formen χ-, $\varkappa$-, γ- und δ-Al_2O_3 erscheinen als Formen, die durch die Struktur der Ausgangshydroxyde bedingt sind.

---

[20] *H. Thibon, J. Charrier* und *R. Tertian*, Bull. Soc. Chim. France [5] **18**, 384 (1951).

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 8. Mitt.:

Der Einfluß des Na-Ions auf die Bildung und den thermischen Abbau von Bayerit

Von

K. Torkar

unter Mitarbeit von **L. Bertsch**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1961)

Durch Hydrolyse von geschmolzenem Al-Äthylat in Eiswasser, dem wechselnde Mengen NaOH zugesetzt waren, wurden Al-Trihydroxyde mit unterschiedlichem Na-Gehalt hergestellt. Dabei wurde eine Gesetzmäßigkeit im Einbau des Na-Ions beobachtet und eine Grenze der Aufnahmefähigkeit des Bayeritgitters für Na-Ionen gefunden. Bayerit wird durch geringe Alkalimengen aktiviert, bei höheren Alkalikonzentrationen bildet sich Hydrargillit, der alkalifrei nicht beständig ist. Na-hältige Bayerite wurden thermisch abgebaut und das gefundene Verhalten mit dem eines Reinstbayerites verglichen. Es wurden ferner auf elektrolytischem Wege Na-hältige Bayerite hergestellt und thermisch abgebaut. Orientierende Versuche über den Einbau anderer Alkali-Ionen wurden vorgenommen.

Nachdem in den ersten sieben Mitteilungen dieser Reihe über die Möglichkeiten berichtet wurde, reinste Al-Hydroxyde und -oxyde herzustellen, soll in dieser Mitteilung der Einfluß des Na-Ions auf die Bildung sowie den thermischen Abbau von Bayerit behandelt werden. Für das Na^+ entschieden wir uns aus naheliegenden Gründen. Dieses Element kommt auf Grund seines natürlichen Vorkommens und im Verlauf der Al-Oxydherstellung nach Bayer am engsten mit den Al-Hydroxyden in Berührung und ist bei deren Präparation auf anderem Wege am schwersten fernzuhalten.

Bisher wurde vielfach ein Al-Hydroxyd als rein angesehen, wenn im Röntgendiagramm nur die Linien des betreffenden Stoffes nachweisbar und alle Fremdstoffe abwesend waren, die durch die üblichen Operationen (Waschen usw.) entfernt werden können. Die dabei aber meist noch zurückbleibenden Fremdstoffe sind nach unserer Meinung für die bekannten Uneinheitlichkeiten in der Literatur der Al-Hydroxyde und -oxyde verantwortlich.

Durch die Kenntnis der Eigenschaften von Reinstprodukten war es uns nun möglich, den Einfluß definierter Mengen von Verunreinigungen auf das Verhalten von Bayerit zu untersuchen. Wir hielten uns bei der Herstellung und Untersuchung der Na-hältigen Präparate genau an diejenigen Vorschriften, die von uns für die Herstellung und Untersuchung der Reinst-Al-Hydroxyde und -oxyde ausgearbeitet worden waren.

Der Einbau des Na-Ions in Bayerit bei der Hydrolyse von Al-Äthylat in Eiswasser

Je 16,2 g (1/10 Mol) geschmolzenes Al-Äthylat wurden unter Rühren in dünnem Strahl in 80 ml eiskalter NaOH wechselnder Konzentration gegossen. Das Hydrolysenprodukt wurde in Polyäthylenfläschchen einer achtwöchigen Alterung unter der Mutterlauge unterzogen. Nach dieser Zeit wurde an der Wasserstrahlpumpe solange mit destill. H_2O gewaschen, bis die letzten Waschwasseranteile Na-frei waren. Die Na-Bestimmung im Waschwasser sowie in den Präparaten wurde mit einem *Lange*-Flammenphotometer durchgeführt. Zur Bestimmung des Nullwertes wurde eine Lösung von Reinstbayerit verwendet. Das Verhältnis der vorgelegten zur eingebauten Na-Menge ist aus Tab. 1 und Abb. 1 zu ersehen.

Tabelle 1. Bei der Hydrolyse herrschende Konzentrationsverhältnisse und die Ergebnisse der Alkalianalysen in den Präparaten

Präp. Nr.	g Na_2O in der Vorlage (80 ml)	% Na_2O bez. auf Al_2O_3 in der Vorlage	Na-Gehalt der Präp. in % Na_2O bez. auf Al_2O_3
17 B	0,012	0,235	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$
17 C	0,024	0,47	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$
17 E	0,064	1,25	$5{,}1 \cdot 10^{-2}$
17 F	0,18	3,55	$17{,}1 \cdot 10^{-2}$
17 G	0,36	7,1	$24{,}7 \cdot 10^{-2}$
17 H	0,54	10,6	$37{,}0 \cdot 10^{-2}$
17 I	0,72	14,1	$51{,}5 \cdot 10^{-2}$
17 J	1,09	21,5	$19{,}5 \cdot 10^{-2}$
17 K	1,44	28,2	$21{,}6 \cdot 10^{-2}$
17 L	1,82	35,7	$25{,}3 \cdot 10^{-2}$

Zunächst ist also ein nahezu linearer Anstieg des Na-Gehaltes in Bayerit in Abhängigkeit von der vorgelegten Menge NaOH zu beobachten, wobei durchschnittlich 3,5% der vorgelegten Na-Menge eingebaut

werden. Das Ende dieses ersten, steileren Kurvenastes in Abb. 1 kennzeichnet gleichzeitig den Punkt, bis zu welchem Bayerit unter den beschriebenen Verhältnissen (Alterungszeit) in NaOH beständig ist.

Der flachere Kurvenast in Abb. 1, auf dem die Präparate 17J, K, L gelegen sind, zeigt, daß bei höherer NaOH-Konzentration wieder weniger Na eingebaut wird (etwa 0,8% der vorgelegten Na-Menge). Nach einer Alterungszeit von 8 Tagen zeigten die durchgeführten Röntgenaufnahmen (*Debye-Scherrer*) bei allen 10 Präparaten Bayerit. Nach einer Alterungszeit von 8 Wochen zeigten die Präparate 17J, K, L Veränderungen in ihren Röntgeninterferenzen, die in Tab. 2 angeführt sind. Da es sich dabei anscheinend um einen Übergang von Bayerit zu Hydrargillit handelt, sind die Röntgeninterferenzen von Bayerit und Hydrargillit (ASTM-Werte) zum Vergleich daneben angeführt.

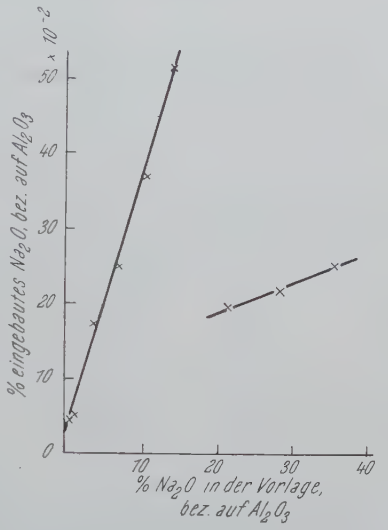


Abb. 1. Graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 1

Tabelle 2

By		17 J		17 K		17 L		Hy	
d (Å)	*I*	*d* (Å)	*I*	*d* (Å)	*I*	*d* (Å)	*I*	*d* (Å)	*I*
4,74	100	4,81	100	4,81	100	4,81	100	4,81	100
4,35	80	4,35	80	4,35	80	4,35	80	4,35	80
3,21	60	3,24 diffus	40	3,24	40	3,24	40	3,36	40
2,73	10	2,44 diffus	60	2,68 diffus	5	2,68 diffus	5	3,18	20
2,48	20	2,24 diffus	20	2,46	50	2,46	50	2,68 diffus	5
2,38	20	2,05 diffus	40	2,39	50	2,39	50	2,46	60
2,22	100	1,92 diffus	10	2,24	60	2,24	80	2,39	60
2,17	10	1,84 diffus	10	2,19	5	2,07	20	2,28	20
2,13	10	1,76	5	2,07	20	1,99	10	2,19	30
1,99	20	1,69	5	2,01	10	1,93	10	2,07	40
1,91	10	1,59	10	1,93	10	1,80	10	2,00	30
1,84	5	1,46	20	1,82	10	1,73	40	1,93	20
1,72	70	1,42	10	1,74	20	1,57	5	1,82	30
1,64	5	1,33	5	1,69	5	1,46	20	1,76	30
1,60	20			1,66	5	1,41	10	1,69	30
1,56	20			1,61	5	1,33	20	1,65	10
1,46	30			1,46	30	1,21	10	1,59	20
1,39	20			1,42	10			1,46	30
1,33	40			1,33	10			1,41	30

Beim thermischen Abbau der Präparate 17J, K, L wurde nur die Abbaufolge von Hydrargillit erhalten. Bei der Bestimmung von Lösungswärmen in 65proz. heißer Schwefelsäure zeigten diese Präparate wesentlich höhere Werte (65 kcal) als die Bayeritproben, die auf dem steileren Kurvenast gelegen sind (62 kcal). Diese höheren Werte der Lösungswärmen sind charakteristisch für Produkte, die in einer Modifikationsumwandlung begriffen sind.

Tabelle 3. Die Ergebnisse der „langsamen Hydrolyse"

g Na_2O im l Lösungsmittelgemisch	10 Tage	40 Tage	80 Tage	200 Tage
3,0	(Hy)	Hy	Hy	Hy
2,4	(Hy)	Hy	Hy	Hy
1,8	(Tri)	By, Hy	By, Hy	By, Hy
1,2	(Tri)	(By)	By, Hy	By, Hy
0,9	(Tri)	(By)	By, Hy	By, Hy
0,6	(Tri)	(By)	By	By
0,3	(Tri)	(By)	By	By
—	„B"	„B", (Tri)	(By)	By

(Hy): Hydrargillit ist schon als solcher erkennbar, aber schlecht durchgebildet.
(Tri): Es ist ein noch nicht identifizierbares Trihydroxyd im Entstehen.
(By): Bayerit ist identifizierbar, aber noch schlecht durchgebildet.
„B": Damit bezeichnen wir einen Stoff, den auch *B. Imelik, M. V. Mathieu, M. Prettre* und *B. Teichner*[1] auf anderem Wege erhielten und dessen Netzebenenabstände und relative Intensitäten sie angaben.

Aus den Ergebnissen, die in Abb. 1 zusammengefaßt sind, glauben wir folgern zu können, daß es auf diesem Wege nicht möglich ist, Hydrargillit ohne Alkalizusätze als Reinstprodukt zu erhalten. Denn Hydrargillit müßte zwangsläufig auf dem flacheren Kurvenast in Abb. 1 liegen. Ein Fortschreiten nach geringeren Alkalikonzentrationen würde über schlecht strukturierten Hydrargillit (unsere Präparate 17 L, K, J) zu mehr oder weniger stark verunreinigtem Bayerit führen. Erst dieser ist völlig alkalifrei zugänglich.

Wir haben ferner versucht festzustellen, welche Mindestkonzentration an NaOH zur Hydrargillitbildung notwendig ist. Dazu wählten wir eine Reaktion, die auf Grund ihres langsamen Verlaufes am ehesten die Bildung von Hydrargillit, dem energieärmsten Al-Hydroxyd, begünstigt. Es wurde eine alkohol. Al-Äthylatlösung hergestellt. Zu je 80 ml dieser Lösung wurden, in absol. Alkohol gelöst, wechselnde Mengen wasserfreier NaOH gegeben. In diese Mischungen wurden in ganz langsamer Tropfenfolge und unter ständigem Rühren 150 ml Wasser eingetropft. Die Hydrolyse nahm 5 Tage in Anspruch. Die Hydrolysenprodukte wur-

[1] *B. Imelik, M. V. Mathieu, M. Prettre* und *S. Teichner*, J. Chim. Phys. **51**, 651 (1954).

den in Polyäthylengefäße gegeben und die Alterung röntgenographisch verfolgt. Über die Ergebnisse dieser Versuchsreihe gibt Tab. 3 Aufschluß.

Wir halten die Alterung von Bayerit zu Hydrargillit unter Lauge für eine Art Umkristallisation. Für die Auflösung des Bayerites ist eine gewisse Mindestalkalität nötig. Wird diese unterschritten, unterbleibt eine weitere Auflösung. Bei Übersättigung an Aluminat, welche in unmittelbarer Umgebung der Kristallflächen auftritt, scheidet sich Na-hältiger Hydrargillit als schwerer lösliches und energieärmeres Hydroxyd unter „Alkaliverbrauch" ab. Dies geht so fort, bis Bayerit nicht mehr in Lösung gehen kann.

Der thermische Abbau

Die in Tab. 1 angeführten Na-hältigen Präparate wurden thermogravimetrisch abgebaut. Es wurde, analog der Untersuchung unserer

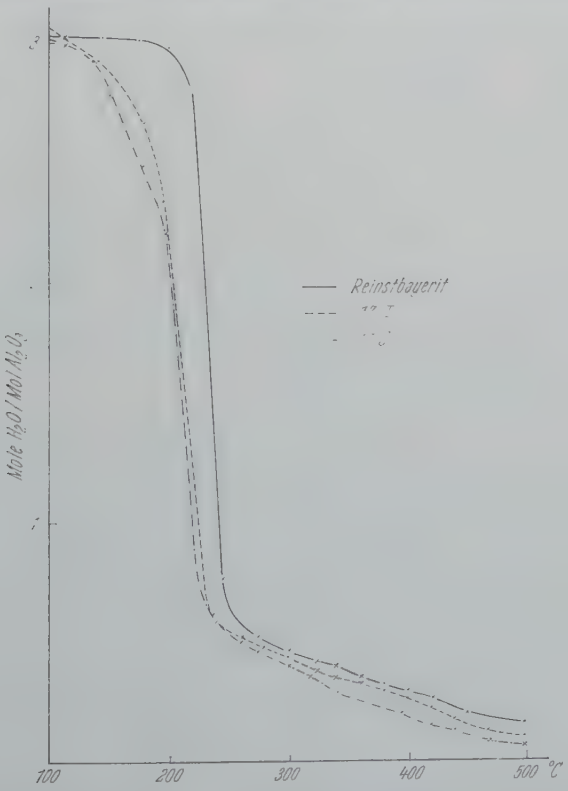


Abb. 2. Thermogravimetrische Abbaukurven von Na-hältigen Hydrolyse-Bayeriten

Reinstsubstanzen, mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20°/12 Stdn. gearbeitet. Da die Abweichungen innerhalb der einzelnen verunreinigten Bayerite zwar merklich, aber sehr gering sind, zeigt Abb. 2 nicht alle

aufgenommenen Abbaukurven. Wir haben als Beispiele lediglich 17I als eindeutigen Bayerit und 17J als Übergangsform herangezogen.

Während die Präparate 17B bis I eine immer stärkere Abweichung von der Abbaukurve eines Reinstbayerites zeigen, stellt die Probe 17J einen Inversionspunkt dar. Die Abweichung von der Abbaukurve eines Reinstpräparates wird bei den Präparaten 17J bis L, die auf dem flacheren Kurvenast der Abb. 1 gelegen sind, mit steigendem Na-Gehalt wieder geringer. Wir führen das auf eine zunehmende Wiederordnung in Richtung Hydrargillit zurück.

Bei der röntgenographischen Verfolgung des thermischen Abbaues behielten wir den Aufheizrhythmus der Thermogravimetrie (20°/12 Stdn.) bei. Eine schematische Darstellung bringt Abb. 3.

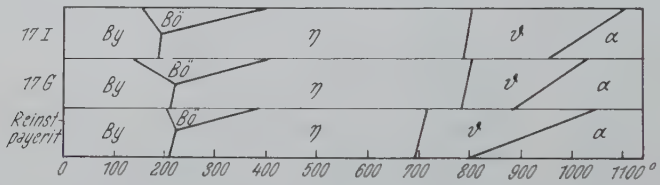


Abb. 3. Röntgenographische Verfolgung des thermischen Abbaues von Hydrolysen-Bayerit

Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß sich Na-hältige Bayerite früher zersetzen als der Reinstbayerit, was für eine Aktivierung des Bayeritgitters durch den Na-Einbau spricht. Außerdem nahm der Böhmitanteil zu. Die dabei entstehenden Gamma-Formen η- und ϑ-Al_2O_3 zeigen hingegen mit zunehmendem Na-Gehalt eine Stabilisierung, die sich in einer später auftretenden α-Al_2O_3-Bildung äußert.

Die Präparate 17J, K, L blieben bis 160° in der in Tab. 2 niedergelegten Form bestehen. Erst über 180° war bei allen Präparaten Hydrargillit erkennbar. Die weitere Abbaufolge entsprach der des Hydrargillites und ging über schlecht kristallisiertes χ- und $\varkappa$- zu α-Al_2O_3, wobei die Umwandlungsbereiche mit zunehmendem Na-Gehalt etwas gegen tiefere Temperaturen verschoben waren. Diese Abbaufolge kann als Beweis angesehen werden, daß es sich bei den Präparaten 17J, K, L um eine Vorstufe zu Hydrargillit handelt.

Der Einbau des Na-Ions in Bayerit bei der Elektrolyse

Die Elektrolyse wurde, wie bei der Reinstbayeritherstellung beschrieben, mit Pt-Anoden und Al-Kathoden durchgeführt. Das Na wurde in Form von NaOH der Elektrolytlösung zugesetzt. Es wurde bei 10 V mit 3 A elektrolysiert und die Badtemp. auf 25° gehalten. Da das Bad durch die zugesetzte NaOH eine genügende Leitfähigkeit besaß, wurde auf den Zusatz von H_2O_2 (vgl. Mitt. 1)[2] verzichtet.

[2] *K. Torkar* und *O. Bergmann*, Mh. Chem. **91**, 400 (1960).

Das Reaktionsprodukt fällt bei der Elektrolyse viel feinteiliger aus als bei der Hydrolyse. Dadurch tritt schon bei verhältnismäßig niedrigen Laugenkonzentrationen eine Aluminatbildung ein, wodurch diesen Versuchen eine ziemlich enge Grenze gesetzt war. Es wurden folgende Präparate hergestellt:

20 III (Bayerit) aus 0.05 n NaOH, mit $3.9 \cdot 10^{-2}\%$ Na_2O/Al_2O_3

20 IV (Bayerit) aus 0.10 n NaOH, mit $10.5 \cdot 10^{-2}\%$ Na_2O/Al_2O_3

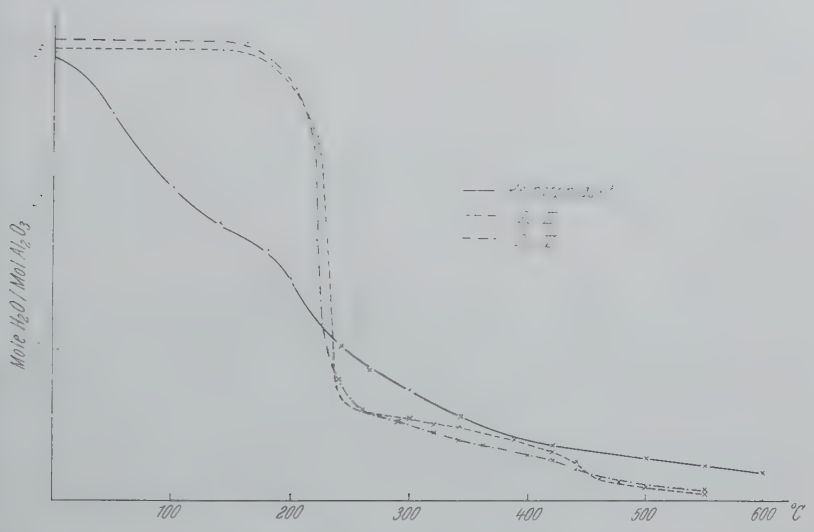


Abb. 4. Thermogravimetrische Abbaukurven von Na-hältigen Elektrolyse-Bayeriten

Die Präparate, die in derselben Weise gereinigt und getrocknet wurden, wie bei Hydrolysenbayerit beschrieben, kamen ohne jede weitere Alterung zur Untersuchung, da auch bei der Untersuchung analog hergestellter Reinstbayerite auf eine Alterung verzichtet worden war.

Die Entwässerungskurven (Abb. 4) geben deutlich zu erkennen, in welchem Ausmaße das Na beschleunigend auf die Ausbildung von Bayerit wirkt. Es ist hier also ein entgegengesetzter Effekt festzustellen wie beim Einbau von Na in Hydrolysenbayerit.

Bei der röntgenographischen Verfolgung des thermischen Abbaues, dessen Ergebnisse in Abb. 5 zusammengefaßt sind, ergaben sich nur geringe Unterschiede in der Ausbildung der einzelnen Abbauformen. Die erhaltenen Verschiebungen liegen, bedingt durch den geringen Na-Gehalt der Präparate, innerhalb der Fehlergrenze der röntgenographischen Bestimmung.

Die Ergebnisse der Hydrolyse und Elektrolyse zeigen, daß das Na je nach Herstellungsbedingung des Bayerits verschieden eingebaut werden

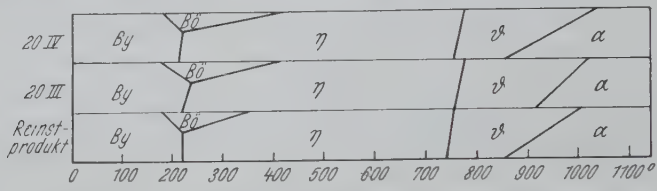


Abb. 5. Röntgenographische Verfolgung des thermischen Abbaus von Elektrolysen-Bayerit

kann. Dadurch sind die verschiedenen Auswirkungen auf den thermischen Abbau zu erklären.

Der Einbau von Li, K, Rb und Cs in Bayerit

Es wurden orientierende Versuche über den Einbau verschiedener Alkaliionen vorgenommen. Die Präparate wurden durch Hydrolyse von Al-Äthylat in Wasser hergestellt, in dem jeweils 25 Mol% Alkaliion anwesend waren.

Die schweren Alkalien K, Rb und Cs wurden in derselben Größenordnung eingebaut wie Na, jedoch mit steigendem Atomgewicht in abnehmender Menge. Die Auswirkungen dieser Alkaliionen auf den thermischen Abbau des Bayerits waren ähnlich wie bei Na, jedoch etwas schwächer.

Das Li wurde wesentlich stärker eingebaut als die anderen Alkalien. Es bildete sich hier aber kein Bayerit, sondern ein durch eine Pulveraufnahme entsprechend Tab. 4 charakterisierter Körper.

Tabelle 4. Pulveraufnahme eines Li-hältigen Hydrolysenproduktes

d (Å)	I	d (Å)	I
7,62	100	1,70	10
4,81	10	1,61	10
4,37	20	1,48	40
3,80	90	1,45	40
2,52	90	1,38	10
2,24	60	1,23	10
2,06	80	1,16	5

Die Abbaufolge der Li-hältigen Präparate war sehr vielfältig und unübersichtlich, da je nach der Menge des eingebauten Li verschiedene nicht identifizierte Abbauformen auftraten. Gemeinsam war allen Produkten eine Entstehung des ζ-Al_2O_3 bei etwa 880° und die Bildung von α-Al_2O_3 bei Temperaturen von meist weit über 1000°.

Dünnschichtchromatographie von Ferrocenderivaten

7. Mitt. über Ferrocenderivate[1]

Von

K. Schlögl, H. Pelousek und **A. Mohar**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 3. März 1961)

Die Dünnschichtchromatographie erwies sich zur raschen Trennung und Identifizierung von Ferrocenderivaten als sehr geeignet. Auf Kieselgel G (Merck) als Adsorbens wurden insgesamt 49 Ferrocenyl-ketone, Ferrocenyl-carbinole und -glykole, Ester, Äther und N-haltige Derivate des Ferrocens und (etwas weniger glatt) auch Alkyl- (und Alkenyl-) ferrocene chromatographiert, wobei besonders in Benzol und Benzol-Äthanol-Mischungen z. T. ausgezeichnete Trennungen erzielt werden konnten. Die R_F-Werte dieser Verbindungen sind in 5 Abbildungen graphisch zusammengestellt.

Im Verlauf unserer Untersuchungen auf dem Gebiet der Ferrocenchemie[2] sahen wir uns häufig vor die Aufgabe gestellt, komplexe Reaktionsgemische rasch auf ihre qualitative Zusammensetzung hin zu untersuchen, Rohprodukte auf Beimengungen (Ausgangsmaterial) zu prüfen oder vorgereinigte Verbindungen zu identifizieren bzw. ihren Reinheitsgrad festzustellen. Zur präparativen Trennung wird in großem Umfang (Säulen-) Chromatographie (meist an Aluminiumoxyd) herangezogen, die auch zur Reinigung sehr vieler Ferrocenderivate ausgezeichnete Dienste geleistet hat[1, 2]. Es fehlte bis jetzt jedoch ein zeit- und materialsparendes qualitatives Verfahren. Wohl konnte die Papierchromatographie mit gutem Erfolg zur Trennung und Identifizierung von Ferrocencarbonsäuren herangezogen werden[2c, d], jedoch verbietet der hydrophobe

[1] 6. Mitt.: *K. Schlögl* und *A. Mohar*, Mh. Chem. **92**, 219 (1961).

[2] a) *K. Schlögl*, Mh. Chem. **88**, 601 (1957); b) *K. Schlögl* und *H. Seiler*, Naturwiss. **45**, 337 (1958); c) *K. Schlögl* und *H. Seiler*, Mh. Chem. **91**, 79 (1960); d) *K. Schlögl* und *H. Seiler*, Tetrahedron Letters **1960**/7, 4.

Charakter der meisten übrigen Ferrocenderivate die Verwendung der üblichen wasserhältigen Verteilungsmittel, in denen, wie eigene Versuche zeigten, die R_F-Werte durchwegs über 0,90 liegen.

Es wurde zwar über Versuche zur papierchromatographischen Trennung von drei Ferrocenderivaten (außer Ferrocen und Fc-COOH) berichtet[3], doch dürfte der dafür erforderliche Aufwand (Imprägnieren des Papiers unter standardisierten Bedingungen) und das Verteilungsmittel (Dimethylsulfoxyd-Petroläther) eine umfassendere Anwendung einschränken.

Dennoch schienen chromatographische Methoden zur Trennung und Identifizierung von Ferrocenverbindungen sehr geeignet, da infolge ihrer Eigenfarbe ein spezieller Nachweis nicht erforderlich ist, was schon die Säulen- und auch die Papierchromatographie wesentlich vereinfacht.

Die in jüngster Zeit mit großem Erfolg in die Analytik eingeführte Methode der Dünnschichtchromatographie, bei der das Adsorbens in dünner Schicht auf Glasplatten aufgebracht wird[4], schien die Methode der Wahl zur Lösung unseres Problems zu sein, da damit schon mehrfach hydrophobe Stoffe (wie z. B. äther. Öle, Azulene, Carotine oder Steroide) mit gutem Erfolg getrennt worden waren[5].

Tatsächlich stellte diese spezielle chromatographische Technik ein ausgezeichnetes Verfahren zur raschen Trennung und Identifizierung von Ferrocenderivaten bei geringem Material- und Zeitaufwand dar. Im folgenden soll über die angewandte Technik und über einige Ergebnisse berichtet werden, wobei wir uns dessen bewußt sind, daß keineswegs alle Möglichkeiten, die diese Methode bietet, auch nur annähernd ausgeschöpft wurden.

Platten: Die Herstellung der Platten (Glasplatten 5 oder 10 × 20 cm) erfolgte nach *Brenner* und *Niederwieser*[6] unter Verwendung von Kieselgel G („Merck", für Dünnschichtchromatographie nach *Stahl*) als Adsorbens.

Auch beim Auftragen der Substanzproben folgten wir der Vorschrift der genannten Autoren[6]. Wenn halbwegs möglich, wurden die Ferrocenderivate zur Erzielung möglichst kleiner Flecken in ätherischer Lösung aufgebracht (rasches Abtrocknen!). Bei schwerer löslichen Verbindungen wurde Aceton verwendet. Wie unten ausgeführt, sind zur Erzielung optimaler Flecken 50 bis 100 μg Substanz nötig. Bei intensiver gefärbten Verbindungen (z. B. ungesättigten Ketonen, Nr. 7 und 8 der Tab. 1) genügen kleinere Mengen.

---

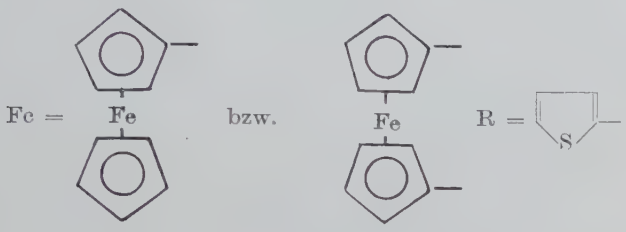
[3] *A. N. de Belder, E. J. Bourne* und *J. B. Pridham*, Chem. and Ind. **1959**, 996.

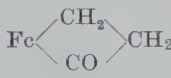
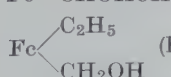
[4] Siehe z. B.: *E. Stahl*, Chemiker-Ztg. **82**, 323 (1958).

[5] Anwendungsgebiete der Dünnschichtchromatographie in den Jahren 1958 bis Anfang 1960. Firmenschrift der C. Desaga GmbH, Heidelberg.

[6] *M. Brenner* und *A. Niederwieser*, Exper. [Basel] **16**, 378 (1960).

Tabelle 1. Liste der chromatographierten Ferrocenderivate



Nr.	Ferrocenderivat	Literatur
1	Fc—CHO	2 a
2	Fc—$COCH_3$	7
3	Fc—COC_2H_5	1, 8
4	Fc—COC_4H_9	9
5	Fc—COC_6H_5	10
6	Fc—COR	9
7	Fc—$COCH=CHC_6H_5$	2 a
8	Fc—$CH=CHCOC_6H_5$	2 a
9		2 c
10	$Fc(COCH_3)_2$	11
11	$Fc(COC_4H_9)_2$	9
12	$Fc(COR)_2$	9
13	Fc—CH_2OH	2 a
14	Fc—$CHOHCH_3$	7
15	 (homoannular,1,3-)	2 d
16	Fc—$CHOHC_2H_5$	1
17	Fc—$CHOHC_4H_9$	9
18	Fc—$CHOHC\equiv CH$	1
19	Fc—$COH(CH_3)C\equiv CH$	1
20	Fc—$CHOHC_6H_5$	10
21	Fc—CHOHR	9
22	Fc—CHOH—Fc	1
23	$Fc(CHOHCH_3)_2$	12
24	$Fc(CHOHC_6H_5)_2$	10

[7] Siehe z. B.: *F. S. Arimoto* und *A. C. Haven, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6295 (1955).

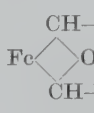
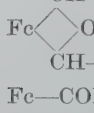
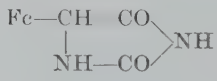
[8] *K. L. Rinehart, jr., R. J. Curby, jr.*, und *P. E. Sokol*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3420 (1957).

[9] Unveröffentlichte Versuche von *H. Pelousek*.

[10] *M. Rausch, M. Vogel* und *H. Rosenberg*, J. Org. Chem. **22**, 903 (1957).

[11] *M. Rosenblum* und *R. B. Woodward*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5443 (1958).

[12] *P. J. Graham, R. V. Lindsey, G. W. Parshall, M. L. Peterson* und *G. M. Whitman*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3416 (1957).

Nr.	Ferrocenderivat	Literatur
25	$Fc(CHOHR)_2$	9
26	$Fc—CHOHC{\equiv}CCHOH—Fc$	1
27	$Fc—COOCH_3$	2a
28	$Fc—CH_2CH_2COOCH_3$	2d
29	$Fc(CH_2CH_2CH_2COOCH_3)_2$	2c
30	$Fc(CH_2CH_2CH_2CH_2COOCH_3)_2$	2c
31	$Fc—NHCOOCH_3$	2b
32	$Fc—CONHCH_2COOC_2H_5$	2a
33	$Fc—CONHCH(CH_2C_6H_5)COOC_2H_5$	2a
34	$Fc—CH_2C(NHCOH)\ (COOC_2H_5)_2$	2a
35	$Fc—CH_2OCH_2—Fc$	2a
36		1
37		1
38	$Fc—CONH_2$	2a
39	$Fc—CH_2NHCONHCH_2C_6H_5$	2a
40		2a
41	$Fc—C_3H_7$	1
42	$Fc—CH(CH_3)C_2H_5$	1
43	$Fc—C(CH_3){=}CHCH_3$	1
44	$Fc—(CH_2)_4CH_3$	9
45	$Fc—CH_2R$	9
46	$Fc—CH_2—Fc$	1
47	$Fc—(CH_2)_4—Fc$	1
48	$Fc(C_5H_{11})_2$	9
49	$Fc(CH_2R)_2$	9

Lösungsmittel, Entwickeln: Für alle untersuchten Verbindungen mit Ausnahme der Alkylferrocene haben sich folgende Lösungsmittel gut bewährt: (A) Benzol; (B) Benzol-Äthanol (30:1, v/v); (C) Benzol-Äthanol (15:1, v/v). Die Wanderungsgeschwindigkeiten werden durchwegs von A nach C, also mit steigendem Äthanolgehalt erhöht. Wie aus den Abb. 1 bis 4 hervorgeht, genügen die drei erwähnten Gemische, um die R_F-Werte innerhalb vernünftiger Grenzen zu variieren. Die Alkyl- (Alkenyl-) ferrocene und vor allem das Ferrocen selbst wandern in den Gemischen A bis C mit der Lösungsmittelfront, so daß also Ferrocen, das oft als Verunreinigung vorliegt, glatt abgetrennt werden kann. Mit wasserhältigen Gemischen (etwa wäßrigen Alkoholen oder auch ternären Ge-

mischen) trat bei den Alkyl- (Aralkyl-) ferrocenen Schwanzbildung ein; schließlich erwiesen sich die beiden Mischungen (D): 1.2-Propylenglykol-Methanol (1:1, v/v) und (E): Chlorbenzol-Propylenglykol-Methanol (1:1:1, v/v) als anwendbar, obwohl auch sie hinsichtlich der Trennwirkung und der Fleckenschärfe manche Wünsche offen lassen. Außerdem werden

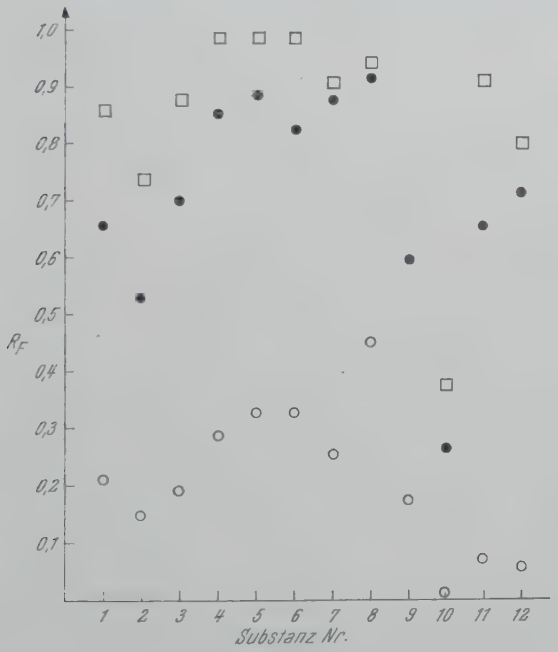


Abb. 1. R_F-Werte von Ferrocenyl-carbonylverbindungen
○: (A) Benzol
●: (B) Benzol-Äthanol (30:1)
□: (C) Benzol-Äthanol (15:1)

die Laufzeiten auf das 2—3fache verlängert. Da aber für die uns interessierenden Problemstellungen Alkyl-ferrocene nur von geringerem Interesse sind, haben wir uns mit der eingehenderen Untersuchung dieser Stoffklasse nicht beschäftigt*.

* Anmerkung während der Korrektur: Inzwischen wurde festgestellt (Versuche von *M. Peterlik*), daß sich Ferrocen und Ferrocenyl-Kohlenwasserstoffe gut mit n-Hexan chromatographieren lassen. Dabei werden in kurzer Zeit (30 Min. bei einer Wanderungsstrecke von 10 cm) scharfe Flecken mit günstigen R_F-Werten erhalten.

R_F-Werte: Ferrocen = 0,67; 1,1-Trimethylenferrocen$^{2\,d}$ = 0,59; Substanz Nr. 41 = 0,78; 42 = 0,78; 43 = 0,66; 44 = 0,81 und 48 = 0,88 (vgl. Tab. 1 und Abb. 5). n-Heptan und Benzol-Hexan (1:4) geben ähnliche Ergebnisse.

Als Laufstrecke genügen 10 cm, was bei den Gemischen A bis C eine Laufzeit von etwa einer Stunde, in den Gemischen D und E jedoch 2 bis 3 Stunden erfordert.

Nachweis, Nachweisgrenzen, R_F-Werte: Wie bereits erwähnt, ist wegen der Eigenfarbe der Ferrocenderivate ein spezieller Nachweis nicht erforderlich und es können schon während des Entwickelns der Chromato-

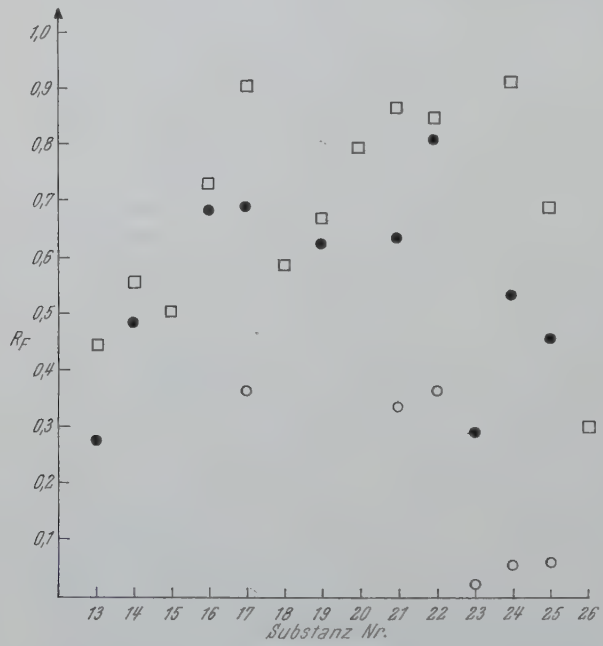


Abb. 2. Ferrocenyl-carbinole und -glykole. Kennzeichnung der Lösungsmittel wie bei Abb. 1

gramme Beobachtungen angestellt werden. Je nach der Substitution des Ferrocenkernes sind die Farben deutlich verschieden. Alkyl-ferrocene und viele andere Derivate ohne chromophore Gruppen in Konjugation zum Ferrocenkern (Carbinole, Glykole, Ester, Äther und N-Derivate, Abb. 2—4) sind gelb, Monoacyl-ferrocene orange und Diacyl-verbindungen rot (Abb. 1). Bei ausgeprägt konjugierten Systemen (z. B. Nr. 7 und 8 der Tab. 1) treten rotviolette Flecken auf. Diese Farbänderungen lassen sich natürlich deutlich in den Spektren (im UV und Sichtbaren) erkennen (siehe hierzu Fußnote 2a). Bis auf die Alkylferrocene (Abb. 5) wandern alle Substanzen als scharfe Flecken ohne Schwanzbildung*.

Untersuchungen über die Nachweisgrenzen wurden beim Acetylferrocen (Nr. 2, orange) und seinem Reduktionsprodukt Methyl-ferrocenyl-carbinol

* Siehe Note auf S. 537.

(Nr. 14, gelb) ausgeführt. Im ersten Fall lag die untere Grenze der visuellen Erfaßbarkeit bei 2—3 μg, während Nr. 14 in einer Menge von 5 μg noch erkannt werden konnte. Nach oben hin sind die Grenzen sehr weit gesteckt. Noch 1 mg Substanz gibt einen scharfen, wenn auch etwas größeren Fleck. Es können also bei den Ketonen zumindest 2‰ einer Verunreinigung noch gut nachgewiesen werden. Der Nachweis der weni-

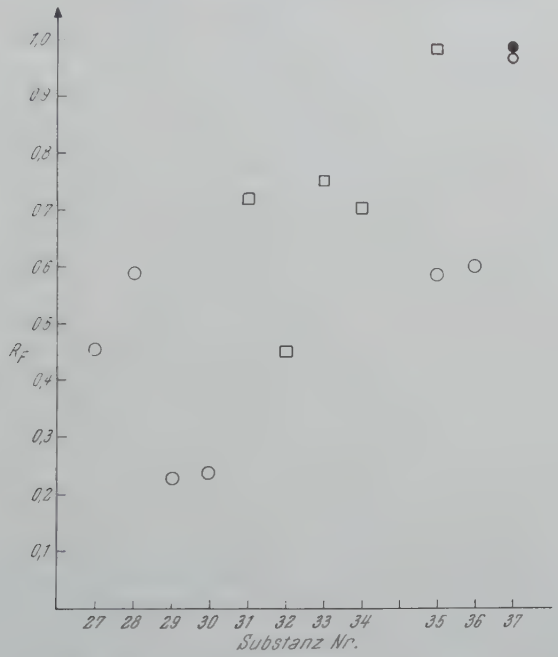


Abb. 3. Ester (27—34) und Äther (35—37) des Ferrocens. Kennzeichnung der Lösungsmittel wie bei Abb. 1

ger intensiv gefärbten Ferrocenderivate (siehe oben) kann durch Behandeln mit einem Oxydationsmittel (Beräuchern mit Brom oder Besprühen mit 1proz. Na-Perjodatlösung[3]) und durch die dabei erfolgende Überführung in Derivate des tiefer (blau oder blaugrün) gefärbten Ferrociniumions empfindlicher gestaltet werden. Nach Beräuchern des fertigen Chromatogramms mit Brom konnten dann auch beim Carbinol Nr. 14 2 μg noch sicher nachgewiesen werden. Wie schon oben erwähnt, liegt jedoch das Optimum bei 50 bis 100 μg Substanz pro Komponente; dabei werden scharf getrennte, gut erkennbare Flecken erhalten.

Für Dokumentationszwecke können die Flecken von den fertigen Chromatogrammen auf Pauspapier übertragen werden, so daß die Glasplatten nach Reinigung wieder verwendet werden können.

Wie allgemein bei der Dünnschichtchromatographie sind die R_F-Werte nicht gut reproduzierbar, da sie nicht nur von der Schichtdicke des Adsorbens, sondern auch von der aufgebrachten Substanzmenge abhängen (siehe hierzu auch *Brenner* und *Niederwieser*[6]). In unserem Fall liegt die Reproduzierbarkeit durchschnittlich bei $\pm$ 0,05. Da jedoch bei

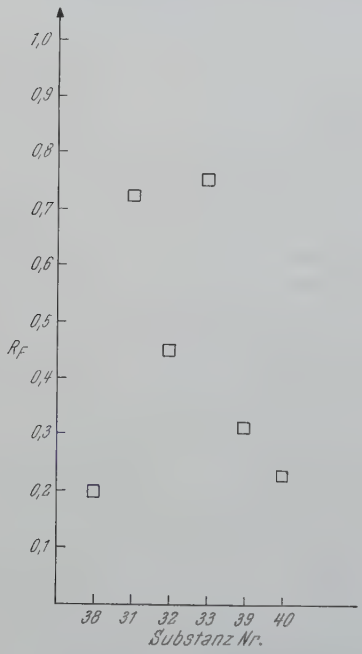


Abb. 4. N-haltige Derivate des Ferrocens. Kennzeichnung der Lösungsmittel wie bei Abb. 1

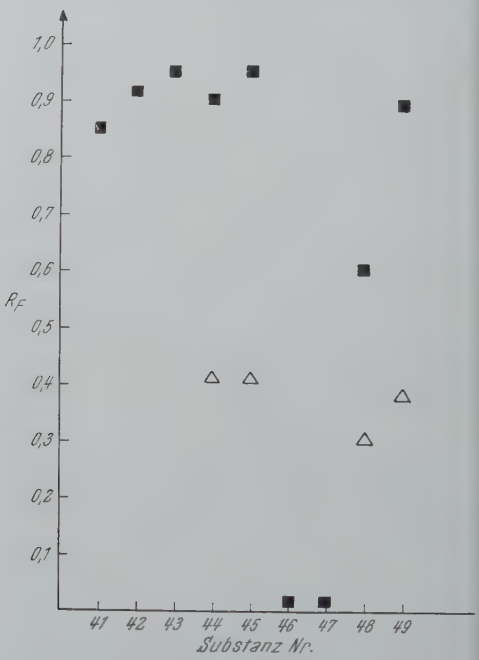


Abb. 5. Alkyl-(Alkenyl)-ferrocene
■ : (D) Propylenglykol-Methanol (1 : 1)
△ : (E) Chlorbenzol-Propylenglykol-Methanol (1 : 1 : 1)

qualitativen Untersuchungen von Reaktionsgemischen oder bei der Reinheitskontrolle von Verbindungen meist Vergleichssubstanzen mitchromatographiert werden, fällt dieser Nachteil kaum ins Gewicht.

Ergebnisse: In der Tab. 1 finden sich die von uns chromatographierten Ferrocenderivate; in den Abb. 1—5, in denen sie (manchmal vielleicht etwas willkürlich) nach den funktionellen Gruppen in ihren Seitenketten geordnet wurden, sind aus dem oben erwähnten Grund die R_F-Werte nicht numerisch angeführt, sondern graphisch wiedergegeben. Es scheint uns diese Art der Darstellung auch übersichtlicher als die bloße Angabe von Zahlenwerten. Von manchen Verbindungen wurden die R_F-Werte dann nicht in allen Gemischen bestimmt, wenn bereits ein (oder zwei) Lösungsmittel günstige Werte lieferte(n) (siehe z. B. Abb. 4). Bei den

aus präparativen Gründen wichtigen Carbonylverbindungen (Abb. 1) haben wir die R_F-Werte durchwegs in allen drei Gemischen (A—C) ermittelt.

Wie zu erwarten, nehmen die R_F-Werte bei homologen Reihen (wie etwa den Ketonen vom Acetyl- bis zum Benzoyl-ferrocen, 2 bis 5) mit wachsender Seitenkette zu. Überhaupt steigen die R_F-Werte mit zunehmendem „Kohlenwasserstoffcharakter" der Verbindungen. Außerdem wandern — ebenso erwartungsgemäß — 1,1′-Disubstitutionsprodukte deutlich langsamer als die entsprechenden mono-substituierten Derivate (siehe z. B. 2—10, 4—11, 6—12; 14—23, 20—24 und 21—25). Dies ist besonders bei den Acyl- (Aroyl-) ferrocenen wichtig, die nach *Friedel-Crafts* leicht zugänglich sind und wichtige Ausgangsprodukte für weitere Ferrocenderivate darstellen (siehe z. B. Fußnote 2c).

Man hat also jetzt ein bequemes Verfahren in der Hand, um die bei der *Friedel-Crafts*-Reaktion entstehenden Gemische rasch auf das Vorliegen von mono- bzw. di-substituierten Ferrocenen zu prüfen. So konnten wir feststellen, daß manche „reine" Diacylierungsprodukte noch Monoketon enthielten oder umgekehrt.

Überhaupt scheint die Kontrolle bzw. Verfolgung des Reaktionsverlaufes eines der wichtigsten Anwendungsgebiete der Dünnschichtchromatographie auf dem Ferrocengebiet zu sein. Es können ja praktisch während jeder Reaktion kleine Proben entnommen und rasch auf ihre Zusammensetzung geprüft werden. In günstigen Fällen genügt hierfür eine Laufzeit von 30 Min. Das ist ein Vorteil gegenüber der Papierchromatographie, bei der meist viel längere Entwicklungszeiten benötigt werden.

Neben Kontrolle der *Friedel-Crafts*-Reaktion, die je nach Reaktionsbedingungen überwiegend Mono- oder Disubstitutionsprodukte liefert[2c], ist jetzt auch eine Verfolgung der Hydrierung, partiellen Hydrierung oder Hydrogenolyse[1], der Verätherung[1] oder Dehydratisierung[1] sowie eventueller Umlagerungen[1] oder Oxydationen (z. B. $Fc \cdot CH_2OH \rightarrow Fc \cdot CHO$) bequem möglich. Auch zur Identifizierung von Isomerengemischen bei Acylierung entsprechend substituierter Ferrocenverbindungen scheint uns die Dünnschichtchromatographie sehr geeignet zu sein. Nicht zuletzt wird sie auch zur raschen und materialsparenden Vorprüfung von Gemischen und zur Feststellung dienen können, ob eine präparative chromatographische Trennung aussichtsreich erscheint.

Andere Anwendungsmöglichkeiten werden sich sicherlich im Zuge von weiteren Arbeiten auf dem Gebiet der Ferrocenchemie ergeben.

Der Regierung der Vereinigten Staaten von Nordamerika danken wir bestens für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung. Unser Dank gilt auch der Ethyl Corporation, Baton Rouge (La) USA, für die kostenlose Überlassung von Ferrocen.

Die Konstitution der Michael-1,3-Addukte von Cyanessigsäureäthylester an konjugierte Systeme

Über Benzofuranamine

Von

J. Derkosch und **Inge Specht**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. März 1961)

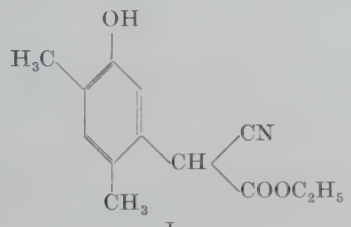
Es wird gezeigt, daß bei der Einwirkung von Cyanessigester auf p-Benzochinon bzw. auf 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat Verbindungen entstehen, denen auf Grund der IR-Spektren die Konstitution von Amino-benzofurancarbonsäure-estern zugeschrieben werden muß. Sowohl bei alkalischer als auch bei saurer Verseifung erfolgt Sprengung des Furanringes, intermediär entsteht ein Nitril, das sehr leicht weiter zur Säure bzw. einem Lacton verseift wird. Die Aminogruppe der genannten Aminobenzofuranderivate ist unter energischen Bedingungen zu einer Diacetylaminogruppe acetylierbar. Die Monoacetylverbindung tritt nur als schwer isolierbares Zwischenprodukt auf und ist besser unter milden Verseifungsbedingungen aus der Diacetylverbindung zugänglich. Die Aminogruppe ist unter üblichen Bedingungen nicht titrierbar; sie verhält sich in diesem Belang chemisch völlig anders als die des Anthranilsäureäthylesters, der titrierbar ist. Im IR-Spektrum zeigen hingegen Anthranilsäureäthylester und Aminobenzofuransäureäthylester sehr große Ähnlichkeiten. Eine Erklärung dieser Diskrepanzen hinsichtlich des chemischen Verhaltens und der spektralen Eigenschaften kann derzeit nicht gegeben werden.

Bei der Einwirkung von Cyanessigsäureäthylester auf 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat erhielten *Langer*, *Wessely*, *W. Specht* und *Klezl*[1] neben dem erwarteten Produkt einer formalen 1,4-Addition, nämlich dem Cyanessigester I, auch eine Verbindung (II) der Bruttoformel $C_{13}H_{15}O_3N$,

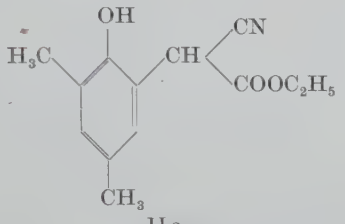
[1] *F. Langer*, *F. Wessely*, *W. Specht* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

der sie auf Grund der Ergebnisse bei der alkalischen Verseifung die Struktur IIa, formal durch 1.3-Addition gebildet, zuschrieben.

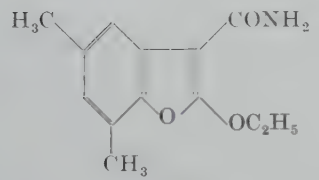
Wood und Mitarbeiter[2] hatten bei der Einwirkung von Cyanessigsäureäthylester auf p-Benzochinon eine purpurrote Verbindung (III) erhalten,



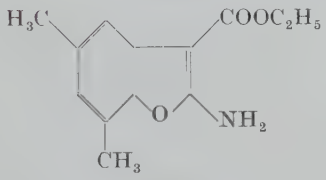
I



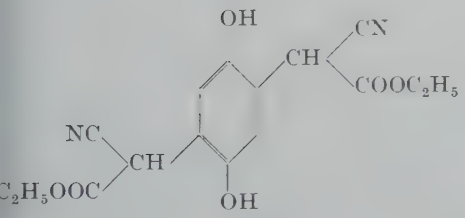
IIa



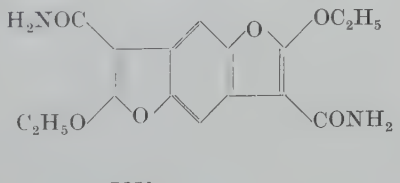
IIb



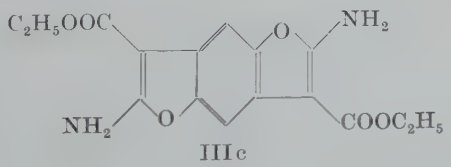
IIc



IIIa



IIIb



IIIc

für welche sie eine der Formel IIa durchaus analoge Struktur IIIa angenommen hatten. Sie fanden für die mit der angenommenen Struktur nicht plausible intensive Farbe sowie die Laugeunlöslichkeit keine Erklärung und führten weiter an, daß IIIa ein farbloses Acetylderivat liefere, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung sie aber nicht weiter untersuchten. Da die erwähnte intensive Farbe von III auch für die von uns weiter unten angenommene Struktur IIIc nicht zu erwarten

[2] *J. H. Wood, C. S. Colburn, L. Cox* und *H. C. Garland*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1540 (1944).

war, versuchten wir, das Produkt farblos zu erhalten, was auch durch oftmaliges Umkristallisieren aus Pyridin gelang. Die IR-Spektren der gefärbten und der farblosen Verbindung waren gleich; der Schmelzpunkt und der N-Wert stimmten mit den von *Wood* angegebenen Daten überein. Kurz nachdem wir mit der Untersuchung dieser Verbindungen begonnen hatten — erste informative IR-Untersuchungen waren in krassem Widerspruch zu den bisherigen Annahmen über die Strukturen dieser Verbindungen gestanden —, erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit *Jeffreys*'[3], der die „*Wood*sche" Verbindung III nochmals untersuchte und auf Grund der IR-Spektren zu dem Schluß kam, dieser sei die Struktur IIIb zuzuordnen. Diese Formel schien uns kaum übertragbar auf Verbindung II zu sein, da bereits *Langer*[1] bei der alkalischen Verseifung (in wäßriger Lösung!) Produkte erhalten hatte, die eindeutig eine Nitrilgruppe enthielten. So wurde unter anderem 3,5-Dimethyl-2-hydroxybenzylcyanid als Abbauprodukt von II erkannt. Die Entstehung einer solchen Verbindung aus IIb erschien nicht verständlich. Es ist nämlich anzunehmen, daß der Angriff der Hydroxylionen primär an der Carbonylgruppe (Säureamid in b bzw. Estergruppe in c) erfolgt und erst in einer Sekundärreaktion der Furanring geöffnet wird. Weiters gab II einen positiven Aminostickstoffwert nach *van Slyke*[4] und ein Acetylderivat, für das wir im folgenden Struktur IV beweisen werden.

Eine Möglichkeit, die bisher genannten Befunde an II und III besser erklären zu können, fanden wir in der Annahme der Strukturen IIc und IIIc. Obwohl freies 2-Aminofuran nicht beständig ist, sondern nur in Form seines Acetylderivates erhalten werden kann[5], hielten wir die Annahme der Strukturen IIc bzw. IIIc auf Grund der Möglichkeit des Vorliegens starker Wasserstoffbrücken zwischen der Aminogruppe und der Estergruppe für diskutabel. Es sollte dadurch zu einer ähnlichen Stabilisierung der Aminogruppe wie durch Acetylierung im 2-Acetamidofuran kommen. Ähnliche Annahmen hatten bereits *Glickman* und *Cope*[6] bei einer Verbindung gemacht, die sie aus Isobutylenoxyd und Cyanessigsäureäthylester erhalten hatten. Sie diskutieren dafür eine Formel V und sehen als essentiell für die Beständigkeit dieses Enamins die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Amino- und Estergruppe an. Es soll hier aber auch hervorgehoben werden, daß es uns entgegen den Erwartungen bisher nicht gelungen ist, die Aminogruppe der Verbindung II acidimetrisch (im wasserfreien Milieu) zu titrieren oder zu hydrieren!

Um auf IR-spektroskopischem Weg eine Entscheidung zwischen den Formeln IIb und c bzw. IIIb und c treffen zu können, haben wir uns

[3] *J. A. D. Jeffreys*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 2153.
[4] Priv. Mitt. von *G. Kainz*, Wien.
[5] „The Furans", *A. P. Dunlop* und *F. N. Peters*, Reinhold 1953, S. 183.
[6] *S. A. Glickman* und *A. C. Cope*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1015 (1945).

mit den IR-Spektren einer Reihe von Modellsubstanzen befaßt und zur weiteren Stützung unserer Ansichten die Acetylderivate von II und III sowie deren IR-Spektren näher untersucht.

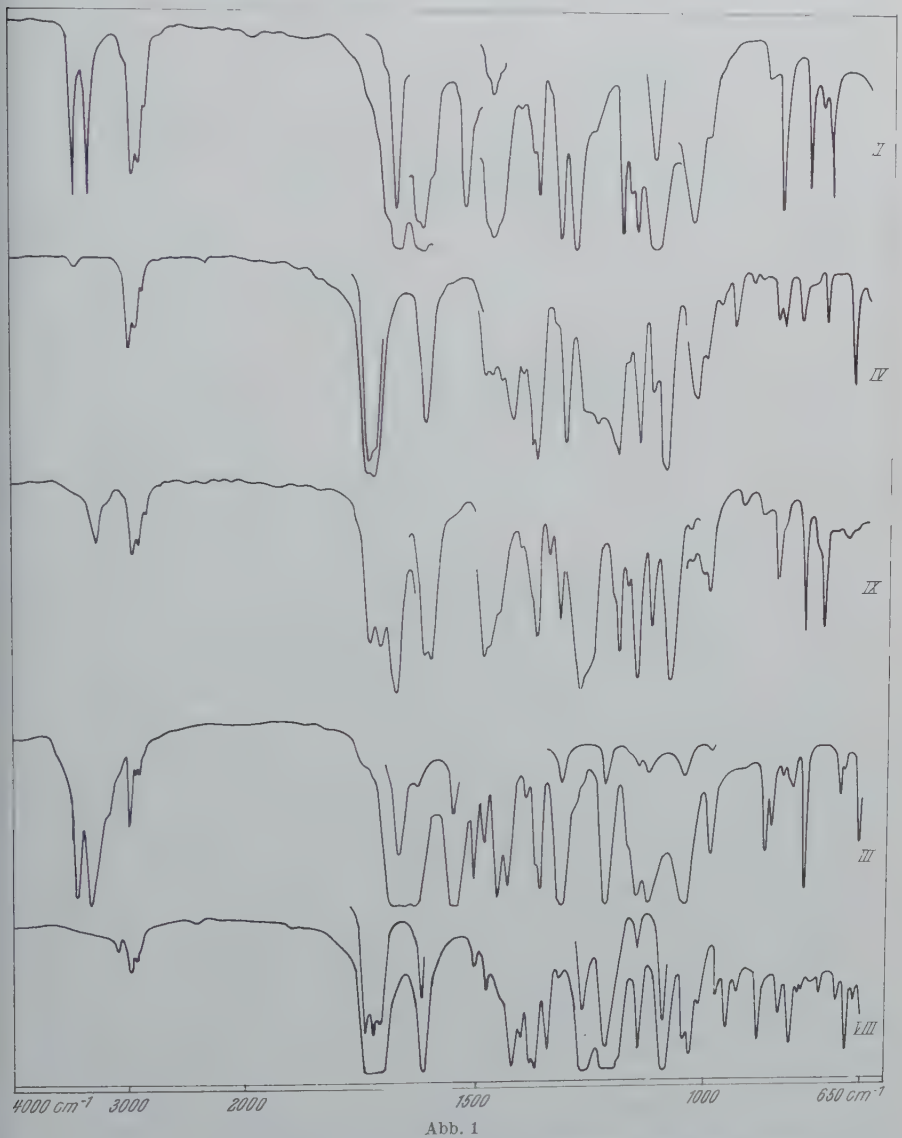


Abb. 1

Sowohl Verbindung II als auch III zeigen zwischen 3200 und 3500 cm^{-1} zwei etwa gleich intensive, scharfe Banden (vgl. Abb. 1). Bei II konnten sowohl Lösungs- als auch Festkörperspektren erhalten werden, bei III

das Festkörperspektrum (KBr-Preßling) und wegen der extrem schweren Löslichkeit nur die starken Doppelbindungsfrequenzen in einer gesättigten Lösung in CH_2Cl_2. Die Änderungen der Lage der beiden Banden von II beim Wechsel des Aggregatzustandes sind gering, ein erster Hinweis, daß keine starke intermolekulare Assoziationswirkung im Festzustand hervorgerufen wird. Die Frequenzlage an sich und die angeführte geringe Variation der Bandenlage sprechen weitgehend für das Vorliegen einer NH_2-Gruppe. Um mit letzter Sicherheit die Möglichkeit einer Aufspaltung einer Bande (z. B. durch *Fermi*resonanz) oder die Annahme einer X—H-Valenzschwingung und eines Obertones als Erklärung der beiden Banden im genannten Gebiet auszuschließen, haben wir die Verbindung II deuteriert[7]. Dabei werden beide Banden in den Bereich um 2500 cm^{-1} verschoben, wobei die erhaltenen Werte im einzelnen mit den auf Grund des Isotopieeffektes erwarteten gut übereinstimmen (vgl. Tab. 1). Durchaus ähnliche Lage, Intensität, Variation der Bandenlage bei Änderung des Aggregatzustandes und Verschiebung bei Deuterierung ergaben sich bei den beiden N—H-Valenzschwingungen im Anthranilsäureäthylester. Wie bereits oben angedeutet, sind bei III in diesem Gebiet nur die Festkörperspektren zugänglich und damit eine einfache Deuterierung nicht durchführbar. Wohl ist die Verbindung III in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Pyridin, zu deuterieren, jedoch tritt im Verlauf der anschließenden Präparation für das Festkörperspektrum sehr leicht Rücktausch mit Wasser ein. Versuche, diese Schwierigkeiten zu überwinden, haben wir nicht unternommen. Relativ wenig, aber doch deutlich wahrnehmbar, unterscheiden sich davon die N—H-Streckfrequenzen der von uns zu Modellzwecken untersuchten Säureamide, nämlich des O-Äthylsalicylsäureamids, des 2-Äthylbenzofuran-3-carbonsäureamids und des Cumarilsäureamids. In der nebenstehenden Tabelle 1 sind die N—H-Streckfrequenzen der Verbindungen II und III, des Anthranilsäureäthylesters sowie der zuletzt genannten Säureamide und der weiter unten diskutierten Verbindung IX zusammengestellt. Bedingt durch die stärkere intermolekulare Assoziationsmöglichkeit der Säureamide zeigen diese gegenüber den Aminoestern einen stärkeren Unterschied der Lösungs- gegenüber den Festkörperspektren. Diese Ergebnisse an den NH_2-Frequenzen machen bereits Typus c wahrscheinlicher als b.

Weder Substanz II noch III läßt eine ω-C≡N erkennen. Wir haben einerseits die Spektren des bereits genannten Zwischenproduktes beim alkalischen Abbau von II, des Dimethylhydroxybenzylcyanides, andererseits die des o-Hydroxybenzylcyanides wie auch des Phenylcyanessigesters aufgenommen und in allen drei Fällen die erwartete C≡N-Schwingung bei 2260 cm^{-1} als mittelstarke Bande gefunden.

[7] *H. Hoyer*, Mh. Chem. **90**, 357 (1959).

Auch in etwa zehnfacher Konzentration (verglichen mit der üblichen) konnten wir in Verbindung II keine Nitrilbande nachweisen. Neben dem Nachweis der NH_2-Gruppe ist dies ein zweiter Beweis gegen das Vorliegen der Formeln IIa bzw. IIIa, worauf bei letzterer ja schon *Jeffreys* hingewiesen hat.

Ähnlich schwierig wie bei den NH_2-Streckschwingungen ist im Gebiet der ω-CO-Schwingung die Unterscheidung zwischen Säureamid und

Tabelle 1. N—H-Streckschwingungen in Aminen und Amiden

Verbindung	fest	Lösung	deuteriert	
			gefunden	berechnet
II	3442, 3313	3480, 3346	2612, 2452	2543, 2445
III	3450, 3340			
Anthranilsäureäthylester	3490, 3382*	3510, 3380	2618, 2455	2565, 2470
O-Äthylsalicylsäureamid	3380, 3210	3517, 3380		
2-Äthylbenzofuran-3-carbonsäureamid	3378, 3197	3530, 3420		
Cumarilsäureamid	3427, 3160	3512, 3396		
IX	3230	3300	2440	2411

* Homogen-flüssig

Ester, mit anderen Worten zwischen einem Typus analog IIb bzw. IIc zu treffen. Die Verbindung II zeigt in Lösung eine CO-Absorption bei 1679 cm^{-1}. Dieser auffallend tiefe Wert spricht bereits gegen die Annahme einer Struktur IIa, da in Cyanessigsäureäthylester und auch im Phenylcyanessigsäureäthylester die CO-Gruppe des Esters erwartungsgemäß bei etwa 1755 cm^{-1} gefunden wird. Der zum Vergleich dargestellte 2-Äthylbenzofuran-3-carbonsäureäthylester (VI) zeigt eine CO-Frequenz bei 1711 cm^{-1}. Wir haben uns vor einiger Zeit etwas ausführlicher mit den Spektren des Benzofuran-3-carbonsäureesters beschäftigt[8] und gezeigt, daß der Verbindung VI zweifelsfrei die angeführte Struktur zukommt. Hervorzuheben ist weiter, daß der Benzofuran-2-carbonsäureäthylester (Cumarilsäureester) VII die Esterabsorption bei 1728 cm^{-1}, also um 17 cm^{-1} höher als VI zeigt. Alle von uns untersuchten Benzofuranderivate mit einer CO-Gruppe am Kohlenstoffatom 3 zeigen eine ω-CO-Frequenz, die um etwa 10 bis 20 cm^{-1} tiefer liegt als die jener analogen Verbindungen, welche die CO-Gruppe in Stellung 2 tragen. Wir führen dies auf einen negativierenden Einfluß des Sauerstoffs des Furanringes zurück. Es sei darauf verwiesen, daß wir einen analogen Unterschied bei Thionaphthenderivaten nicht feststellen konnten[9].

[8] *J. Derkosch* und *I. Specht*, Mh. Chem. **91**, 1011 (1960).

[9] *J. Derkosch* und *I. Specht*, Mikrochim. Acta **1961**, im Druck.

Die Wasserstoffbrückenbindung in II führt demnach gegenüber dem ω-CO-Wert der Verbindung VI zu einer Erniedrigung um 33 cm^{-1}. Dies entspricht auch dem Unterschied der CO-Esterfrequenz zwischen Benzoesäureäthylester (1724 cm^{-1}) und Anthranilsäureäthylester (1690 cm^{-1}). Daß der Wert der Esterfrequenz von II (1679 cm^{-1}) gegenüber 1690 cm^{-1} im Anthranilsäureäthylester um etwa 10 cm^{-1} erniedrigt ist, führen wir auf den stärkeren Konjugationseinfluß des Benzofuranringsystems auf CO-Gruppen gegenüber jenem von Phenylgruppen zurück. Das wird durch die beobachtete Verschiebung beim Vergleich Benzoesäureäthylester (1724 cm^{-1}) zu VI (1711 cm^{-1}) und Acetophenon (1686 cm^{-1}) zu 3-Acetylbenzofuran (1677 cm^{-1}) gestützt. Auch bei den Säureamiden und Säuren kann man ähnliche Unterschiede zwischen Benzolderivat und Benzofuran-3-derivat einerseits und Benzofuran-3-derivat und -2-derivat andererseits beobachten; die Streuung der erhaltenen Werte ist jedoch größer, da durch starke Assoziationseffekte, die in hohem Maße konzentrationsabhängig sind, sekundäre Einflüsse hinzukommen. Um die Amide und Säuren in die angeführten Vergleichsserien einbauen zu können, wären die CO-Frequenzen bei unendlicher Verdünnung — gegebenenfalls extrapoliert — heranzuziehen. Resumé aller dieser Überlegungen bezüglich der CO-Frequenzen ist somit, daß der Wert 1679 cm^{-1} bei Verbindung II sehr gut als Esterfrequenz deutbar ist. Weiter unten werden wir zeigen, daß aus der Untersuchung der acetylierten Derivate der Verbindungen III und II zwingend eine Säureamid auszuschließen ist, somit ein Ester angenommen werden muß. A priori ist aus den Lagen der CO-Streckschwingungen ein Amid nicht auszuschließen. Das 2-Äthylbenzofuran-3-carbonsäureamid zeigt nämlich eine solche bei 1677 cm^{-1}, also praktisch der gleichen Stelle wie die Verbindung II (1679 cm^{-1}). Würde die Struktur IIb zutreffen, wäre diese Identität der CO-Frequenzen verständlich, da der Unterschied — einerseits eine Äthylgruppe in Stellung 2, andererseits eine Äthoxygruppe in gleicher Position — zu keinen Diskrepanzen der CO-Frequenz in den Amiden führen sollte. Im Festzustand wird aber beim 2-Äthylbenzofuran-3-carbonsäureamid die Bande von 1677 auf 1644 cm^{-1} verschoben — ein Verschiebungseffekt, wie er für Säureamide üblicherweise beobachtet wird —, während II im Festzustand zwei etwa gleich starke Banden bei 1681 bzw. 1668 cm^{-1} zeigt. Im O-Äthylsalicylsäureamid, das wir auch zu Vergleichszwecken untersucht haben, tritt ein ebenfalls recht erheblicher Verschiebungseffekt an der CO-Bande, nämlich von 1666 cm^{-1} in Lösung auf 1642 cm^{-1} im Festzustand, ein. Diese Größe der Verschiebung beim Wechsel des Aggregatzustandes ist im Bereich der CO-Valenzschwingung das wichtigste Argument gegen die Annahme einer Säureamidstruktur der Verbindung II.

Die Verbindung III zeigt eine schwach erniedrigte Carbonylfrequenz gegenüber II, nämlich bei 1674, die im Festkörperspektrum auf 1670 cm^{-1}

verschoben erscheint. Es ist somit für II auf Grund des geringen Verschiebungseffektes mit ziemlicher Sicherheit ein Amid auszuschließen. Aus der großen Ähnlichkeit der Spektren von II und III ist auf einen gleichen Verbindungstyp zu schließen, ein — wenn auch nicht entscheidendes — Argument, daß in beiden Fällen die Annahme eines Säureamids sehr unwahrscheinlich ist.

Eine Entscheidung zwischen der Annahme eines Säureamids und eines Esters (Typ b oder c bei Formel II bzw. III) gelang uns schließlich durch Acetylierung der beiden Verbindungen. Sie geben beide eine Acetylverbindung (IV aus II bzw. VIII aus III), in welcher IR-spektroskopisch keine NH-Frequenz feststellbar ist, und die tiefe Esterfrequenz bei 1679 bzw. 1674 cm^{-1} verschwindet; statt dieser treten mindestens 2 Banden oberhalb 1700 cm^{-1} auf. Erst nach mühevoller Reinigung erhielten wir vom Acetylierungsprodukt IV verläßliche Werte der Elementaranalyse; wir kommen auf den Grund dieser Schwierigkeiten noch weiter unten zurück. VIII ergibt bei der Elementaranalyse Werte, die eindeutig auf ein Tetraacetat weisen. Die Acetylbestimmung ergab stets etwas zu hohe Werte, was wir auf eine geringe Flüchtigkeit der bei der Verseifung entstehenden Hydroxycarbonsäure bzw. ihres Lactons zurückführen.

Die Spektren der beiden Acetylverbindungen IV und VIII zeigen (vgl. Abb. 1) — ganz besonders im Gebiet der Carbonylfrequenzen — starke Ähnlichkeit, und auch die Elementaranalyse und Acetylbestimmung (für die ebenfalls die oben diskutierte Fehlermöglichkeit zu gelten scheint) bei IV deutet auf eine Diacetylverbindung. Das Massenspektrum der zuletzt genannten Acetylverbindung ist mit der Annahme einer N-Diacetylverbindung gut in Einklang zu bringen. Insbesondere wird ein peak mit der Masse 317 erhalten, der der ursprünglichen Verbindung entspricht. Über die Ergebnisse der Massenspektren — für deren Durchführung wir Herrn Dr. *G. Spiteller** danken —, die auch unsere übrigen Befunde an II, III und deren Acetylverbindungen bestens stützen, wird an anderer Stelle berichtet werden.

Bei Annahme einer Diacetylverbindung IV aus II und einer Tetraacetylverbindung VIII aus III ist eine Verschiebung der Esterfrequenz vom ursprünglichen Wert 1679 bzw. 1674 cm^{-1} in den nicht acetylierten Verbindungen auf Werte über jenem eines Benzofuran-3-carbonsäureesters (etwa 1711 cm^{-1}) zu erwarten. Die zusätzliche Verschiebung zu höheren Frequenzwerten ist aus der Nachbarschaft mehrerer Carbonylgruppen zu erklären, ein Effekt, wie er zuerst von *Bellamy*[10] beobachtet wurde, wie wir ihn an Chinolacetaten und Chinondiacetaten[11] beobachten

[10] *L. J. Bellamy* und *R. L. Williams*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 861.
[11] *J. Derkosch* und *W. Kaltenegger*, Mh. Chem. **90**, 877 (1959).

* Dzt. MIT, Cambridge (Mass.).

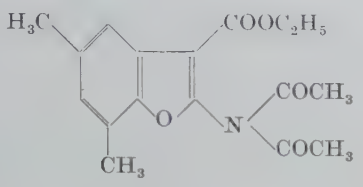
konnten und wie er auch aus den Messungen von *Witkop* und *Patrick*[12] zu folgern ist. Daher ist mit einiger Wahrscheinlichkeit der tiefere Wert der CO-Frequenzen der Diacetylverbindungen der für die Estergruppe repräsentative (1722 in IV bzw. 1728 cm^{-1} in VIII). Die zweite, höher gelegene Frequenz entspricht der CO-Schwingung in den N-Diacetylgruppen. Gegenüber dem Wert der CO-Schwingung im Diacetylanilin (1713 cm^{-1}) ist aus gleichen Gründen wie oben eine Erhöhung, nur umgekehrt durch die CO-Gruppe des Esters, anzunehmen. Außerdem zeigen N-Acetylverbindungen eine starke Lageinkonstanz, da ihr Wert von verschiedenen weiteren Einflüssen abhängt[13]. Die beiden Werte 1736 (in IV) bzw. 1735 cm^{-1} (in VIII) sind aber im Erwartungsbereich. Im Festkörperspektrum treten bei IV keine Unterschiede gegenüber der Lösung auf, in VIII wird das CO-Gebiet zu komplex, um noch sicher gedeutet werden zu können. Abgesehen davon, daß bei Annahme eines Säureamids (Struktur b) statt eines Esters (c) die Entstehung eines Diacetylamids nicht anzunehmen ist, wären auch erheblich höhere Werte der CO-Frequenz anzunehmen, wie aus den Werten der von uns untersuchten N-Triacylverbindungen[13] hervorgeht. Hier wäre mindestens eine CO-Frequenz oberhalb 1770 cm^{-1} zu erwarten.

Aus den Mutterlaugen der Verbindung IV isolierten wir eine weitere Verbindung (IX), die wir auch nach Chromatographie von IV an einer Kieselgelsäule erhielten. Verbindung IX, deren Analyse (C, H, N) für eine Monoacetylverbindung spricht, zeigt eine NH-Frequenz, welche ähnlich wie bei Verbindung II oder beim Anthranilsäureäthylester um den nahezu theoretischen Wert bei Deuterierung verschoben wird (vgl. Tab. 1). Weiters sind in Substanz IX drei Banden im Gebiet der CO-Frequenzen bei 1678, 1713 und 1737 cm^{-1} in Lösung, zwei bei 1675 und 1703 cm^{-1} im Festkörperspektrum beobachtbar.

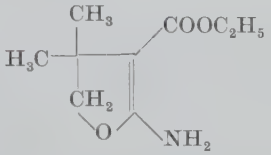
Bei den beiden etwa gleich intensiven Banden 1713 und 1737 kann es sich um eine Aufspaltung handeln, einem Mittelwert von 1725 cm^{-1} entsprechend. Damit wäre aber die Bande bei 1678 cm^{-1} als die der Estergruppe (demnach noch mit Wasserstoffbrückenbindung) anzunehmen und die bei $\sim$ 1725 cm^{-1} als die der Acetylgruppe; der letztere Wert würde dann im Festkörperspektrum auf 1703 cm^{-1} verschoben werden. Das steht zum Teil mit den am N-Acetylanthranilsäureäthylester gemessenen Werten in Übereinstimmung. Diese Verbindung zeigt eine Bande bei 1691, eine zweite bei 1708 cm^{-1}. Die Verschiebung der Esterfrequenz von 1678 in IX auf 1691 cm^{-1} im N-Acetylanthranilsäureäthylester ist in der Größenordnung, wie sie beim Übergang Benzofuran- → Benzol-derivat eingangs geschildert wurde, der Wert 1708 cm^{-1} für die Acetylgruppe ebenfalls plausibel. Weiters ist die Esterfrequenz im An-

[12] *B. Witkop* und *J. B. Patrick*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3861 (1952).
[13] *J. Derkosch* und *E. Rieger*, Mh. Chem. **90**, 389 (1959).

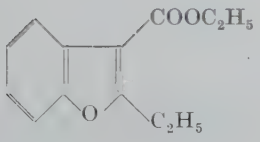
thranilsäureäthylester (1690 cm^{-1}) gleich mit der des N-Acetylanthranilsäureäthylesters (1691 cm ^{1}). d. h. es ist in beiden Verbindungen ebenso



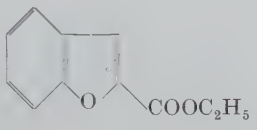
IV



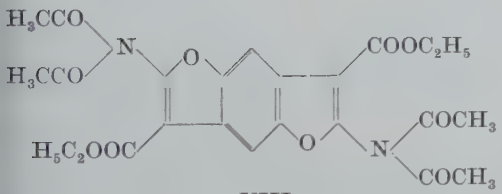
V



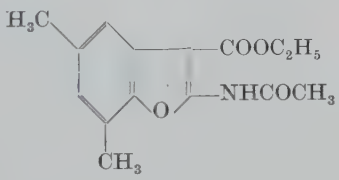
VI



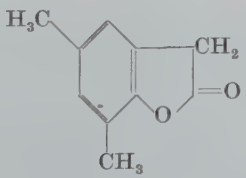
VII



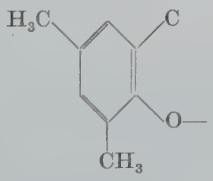
VIII



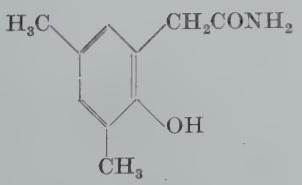
IX



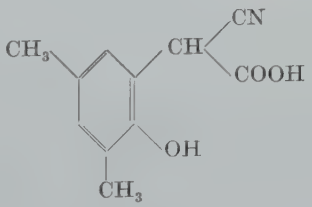
X



XI



XII



XIII

eine Wasserstoffbrückenbindung wie im Fall der Verbindungen II und IX anzunehmen. Diese Brückenbindung bewirkt auch beim Benzofuranderivat IX ebenso wie beim N-Acetylanthranilsäureäthylester, daß der

Einfluß benachbarter CO-Gruppen im Sinne einer Frequenzerhöhung nicht auftritt. Auffallend bleibt, daß N-Acetylanthranilsäureäthylester im Festkörperspektrum keine Änderung der Acetylfrequenz zeigt, im Gegensatz zu IX. Die Zuordnungen in IX können daher im einzelnen nicht mit letzter Sicherheit vorgenommen werden.

Die Zuordnung der Acetylfrequenzen (besonders in IV und VIII) stellt das letzte Beweisglied gegen die Formulierung a und b bzw. für Formulierung c dar. Es verbleibt die Erklärung der Ringöffnung bei Verseifung von II.

Bereits *Langer* et al.[1] konnten bei der alkalischen Verseifung von II ein Lacton X erhalten, dessen Konstitution zweifelsfrei feststeht und den Molekülteil XI in der Verbindung II, aber auch in IV und IX sicherstellt, da auch diese beiden bei energischer Verseifung X ergeben. Bei der sauren Verseifung (mit 10proz. H_2SO_4) von IV konnten wir II isolieren. Außerdem stellten wir fest, daß dabei auch X gebildet wird. Als Zwischenprodukt der alkalischen Verseifung konnten *Langer* et al.[1] das bereits erwähnte Dimethylhydroxybenzylcyanid fassen, während wir außerdem noch eine Verbindung erhielten, der laut Analyse und IR-Spektrum die Konstitution eines Dimethylhydroxyphenylessigsäureamids (XII) zukommt. Die Verseifung der Verbindung II bzw. IV läßt sich also kurz in folgendem Schema darstellen:

$$(IV) \longrightarrow II \longrightarrow \left[\begin{matrix}\text{Zwischenprodukt} \\ \text{XIII}\end{matrix}\right] \longrightarrow \begin{matrix}\text{Dimethylhydroxy-} \\ \text{benzylcyanid}\end{matrix} \longrightarrow XII \longrightarrow X.$$

Es sei erwähnt, daß bei der Acetylierung von II zu IV das Monoacetylprodukt IX als Zwischenprodukt anzunehmen ist, da es immer neben IV entsteht und unter den gleichen Acetylierungsbedingungen in IV übergeführt wird.

Es liegt nahe, für das oben erwähnte Zwischenprodukt XIII die Konstitution einer 3,5-Dimethyl-2-hydroxyphenylcyanessigsäure anzunehmen. *Langer*[1] erhielt bei der Verseifung von II in geringer Menge ein nicht weiter reinigbares Produkt, das mit Diazoäthan II rückbildete, also die gesuchte Säure XIII dargestellt haben dürfte. Alle Versuche, diese Säure rein zu isolieren, scheiterten aber, da sie als Cyanessigsäure verständlicherweise sehr leicht CO_2 abspaltet und in das gefundene Benzylcyanid übergeht.

Bei der Bildung von II aus dem 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat und Cyanessigsäureäthylester möchten wir das intermediäre Auftreten des Esters der Säure XIII, nämlich der Verbindung IIa, annehmen, der sich sofort zu IIc stabilisiert. Versuche, den Ester IIa durch Abfangen (Acetylierung an der Hydroxylgruppe) nachzuweisen, scheiterten völlig. Es bleibt experimentell ungesichert, warum eine mögliche Brückenbindung vom OH zur Estergruppe in IIa offenbar nicht zur Stabilisierung der Verbindung führt, sondern statt dessen eine Ringschlußreaktion eintritt.

Experimenteller Teil

N,N-Diacetyl-5,7-dimethylbenzofuran-2-amino-3-carbonsäureäthylester (IV)

2,6 g II wurden mit 15 ml absol. Pyridin und 15 ml Acetanhydrid versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch einige Stdn. mit Wasser zur Zersetzung des Acetanhydrids stehen gelassen, hierauf mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wurde mit verd. HCl, $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen und mit NaCl getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels lieferte die Destillation bei 0,1 Torr und 150—170° Badtemp. ein gelbliches Öl, das aus Methanol umgelöst wurde. 2,52 g (72% d. Th.) farblose Kristalle (IV) vom Schmp. 98–102°. Das Schmelzintervall konnte auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol, Äther-Petroläther oder Petroläther allein nicht verkleinert werden.

$C_{17}H_{19}NO_5$. Ber. C 64,34, H 6,04, O 25,21, N 4,41.
Gef. C 63,95, H 6,09, O 25,27, N 4,65.

N-Acetyl-5,7-dimethylbenzofuran-2-amino-3-carbonsäureäthylester (IX)

A. Die gesammelten Mutterlaugen aus mehreren Ansätzen der Acetylierung von II wurden der fraktionierten Kristallisation aus Methanol unterworfen. Aus der Fraktion mit der am leichtesten löslichen Substanz erhielten wir feine farblose Nadeln (IX) vom Schmp. 106—107°.

B. Zirka 45 mg IV wurden an einer Kieselgelsäure (Länge ca. 13 cm, Durchmesser 1,4 cm: „Kieselgel fein gepulvert für Verteilungschromatographie", Merck) chromatographiert. Das Elutionsmittel war Äther. Da sich die einzelnen Fraktionen spektroskopisch als identisch erwiesen, wurden sie vereinigt: weiße Kristalle (IX), die, aus Hexan umgelöst, einen Schmp. von 102 bzw. 107° (Dimorphie) zeigten. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

$C_{15}H_{17}NO_4$. Ber. C 65,44, H 6,22, N 5,09. Gef. C 64,92, H 6,32, N 4,98.

Verbindung VIII

1 g III wurde mit 13 ml absol. Pyridin und 10 ml Acetanhydrid versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Verdünnen mit ca. 70 ml Wasser fielen braune Kristalle aus. Es wurde über Nacht stehen gelassen, hierauf abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Weiße Kristalle (VIII) aus Pyridin, die unter Zers. bei 217° schmelzen.

$C_{24}H_{24}N_2O_{10}$. Ber. C 57,60, H 4,83, N 5,60. Gef. C 57,30, H 4,93, N 5,52.

3,5-Dimethyl-2-hydroxyphenylessigsäureamid (XII)

0,87 g II wurden in 120 ml Äthanol gelöst und mit 60 ml 15proz. NaOH und 40 ml Wasser ca. 5 Stdn. stehen gelassen. Das Äthanol wurde bei Raumtemp. im Vak. entfernt und der Rückstand durch Ausziehen mit Äther von nicht umgesetztem II befreit. Die wäßrige Phase wurde unter Kühlung mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte wurden durch Ausschütteln mit $NaHCO_3$-Lösung von ev. vorhandenen Carbonsäuren befreit, getrocknet und nach Abdunsten des Äthers destilliert. Bei 0,1 Torr und 130—160° Badtemp. gingen gelbliche Kristalle über. Aus Benzol-Petroläther weiße Kristalle vom Schmp. 124 bis 125,5°.

$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. C 67,02, H 7,31, N 7,82. Gef. C 66,87, H 7,16, N 7,64.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrometer Modell 21* mit NaCl- bzw. CaF_2-Optik ermittelt. Die Lösungsaufnahmen erfolgten größtenteils in CCl_4 und CS_2, fallweise in CH_2Cl_2.

Die Mikroanalysen wurden im Mikrolabor des Institutes von Herrn *Bieler* ausgeführt.

Herrn Professor Dr. *F. Wessely* möchten wir für die Überlassung des Arbeitsgebietes und die entgegenkommende Unterstützung unserer Arbeit bestens danken.

* Die Anschaffung des Spektrometers erfolgte dankenswerterweise durch die Rockefeller Foundation.

Zur Chemie der Selen-Stickstoff-Verbindungen, 1. Mitt.:*

Die Produkte der Umsetzung von SeO_2F_2 mit Ammoniak

Von

Alfred Engelbrecht und **Franz Clementi**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

Mit 8 Abbildungen

(*Eingegangen am 14. März 1961*)

Bei der Umsetzung von SeO_2F_2 mit NH_3 entsteht unter gewissen Bedingungen ein Gemisch aus den Ammoniumsalzen des cyclischen Triselenimides und der homologen Reihe der kettenförmigen Poly-imidoselensäure-amide. Das Salz des Triselenimides läßt sich heraustrennen und verhält sich in vieler Hinsicht wie die analoge Schwefelverbindung. Die Reihe der Poly-imidoselenat-amide hydrolysiert in wäßrigen Lösungen schnell über die Monoamide zu den Poly-imidoselenaten, ebenfalls eine homologe Reihe. Durch alkalischen Abbau des cyclischen Triselenimides konnte eine Verbindung dieser Reihe, das Diimido-triselenat, rein erhalten werden.

Alle trockenen Substanzen explodieren auf Schlag und beim Erwärmen auf 120—180° sehr heftig.

Die Papierchromatographie erweist sich als sehr geeignetes und unbedingt notwendiges Hilfsmittel für den Nachweis und die Identifizierung der zahlreichen Individuen dieser Verbindungsklassen.

Wie bereits in unserer Arbeit[1] über Selen-dioxy-difluorid. SeO_2F_2, angekündigt, studierten wir eingehender seine Reaktion mit Ammoniak und suchten eine Aufklärung dieser apparativ wohl einfachen, aber im Hinblick auf die Vielzahl und die besondere Art der Produkte sehr komplizierten Umsetzung. Soweit uns eine Klärung, zumindest der wesent-

* Als vorläufige Mitteilung veröffentlicht anläßlich der XVII. I.U.P.A.C.-Tagung, München 30. 8.—6. 9. 1959, s. Versammlungsbericht, Angewandte Chemie **72**, 43 (1960).

[1] *A. Engelbrecht* und *B. Stoll*, Z. anorg. allg. Chem. **292**, 20 (1957).

lichsten Fragen gelungen ist, verdanken wir sie ausschließlich der Anwendung der Papierchromatographie, ohne die das Problem als Ganzes wohl unlösbar gewesen wäre.

Uns interessierten nur Reaktionsprodukte unter Wahrung der Sechswertigkeit des Selens, wie sie entstehen, wenn man für genügende Ableitung der Reaktionswärme sorgt.

Vor Beginn unserer Untersuchungen vermuteten wir, daß diese Reaktion parallel der Umsetzung von Sulfurylfluorid mit Ammoniak[2], als Hauptprodukt das Diamid der Säure, in unserem Falle also das unbekannte Selensäure-diamid liefern werde. Es zeigte sich aber sofort, daß nur Substanzen mit wesentlich polarerem Charakter entstehen. Das Problem mußte daher weitgehend unabhängig von den damals bekannten Ergebnissen der analogen Umsetzungen in der Schwefelchemie behandelt werden.

Grundsätzlich ergaben sich drei Möglichkeiten, die Gase SeO_2F_2 und NH_3 unter Vermeidung von Redoxreaktionen zum Umsatz zu bringen:

1. Reaktion in der Gasphase, bei starker Verdünnung beider Komponenten mit Stickstoff.

2. Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff.

3. Reaktion in flüssigem Ammoniak, mit stark durch Stickstoff verdünntem SeO_2F_2.

Sorgt man für ausreichende Kühlung, starke Rührung bzw. schnelle Durchmischung der Gase in der Gasphasenreaktion und hält Ammoniak immer in genügendem Überschuß, so entspricht die Zusammensetzung des festen, weißen Reaktionsproduktes genau der Bruttogleichung:

$$SeO_2F_2 + 4\,NH_3 = SeO_2N_2H_4 + 2\,NH_4F. \qquad (1)$$

Vergebliche Versuche zur Gewinnung des erwarteten, formelgleichen Selensäure-amides, $SeO_2(NH_2)_2$, aus diesem Gemisch brachten uns zur Überzeugung, daß dieses Primärprodukt aus vielen ähnlichen Verbindungen mit derselben Bruttozusammensetzung besteht, aber vollkommen frei ist von dem erwarteten Sulfamid-Analogon.

Die Aufschlüsselung war besonders erschwert durch die Labilität der Verbindungen und die sich später ergebende Tatsache, daß es sich um drei, sich ineinander umwandelnde homologe Reihen von Verbindungen handelt. Insbesondere bereiteten uns die Empfindlichkeit der Selenverbindungen gegenüber Hydrolyse und Reduktion sowie manchmal große Neigung zu Explosion auf Schlag oder auch nur Berührung zusätzliche Schwierigkeiten. Außerdem mußte unser Haupthilfsmittel, die Papierchromatographie, dem Problem der Abtrennung homologer Reihen

[2] *W. Traube* und *E. Reubke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1656 (1923).

vielwertiger Anionen mit unterschiedlicher Acidität innerhalb eines Moleküls angepaßt werden; dabei standen überhaupt keine Testsubstanzen zur Verfügung. Die Primärsubstanz erwies sich nämlich als vollkommen frei von Selenat und Amidoselenat[3], den einzigen damals bekannten Substanzen, mit deren Vorhandensein unter Umständen gerechnet werden konnte. Inzwischen wurde in einer neueren Arbeit[4] die Möglichkeit der Bildung von Imido-diselensäure-Derivaten im Gemisch mit vielen anderen „Selenoamin"-Verbindungen bei der Oxydation von Selen mit Sauerstoff unter Druck und bei Gegenwart von flüssigem Ammoniak erwähnt, aber keinesfalls die Isolierung einer für uns als Testsubstanz geeigneten reinen Verbindung beschrieben.

A. Amide der Poly-imidoselenate

Das nach Gleichung (1) entstehende Gemisch ist ein weißes, hygroskopisches Pulver, bis auf einen geringen, schleimigen Rest sehr gut löslich in Wasser. In Alkohol löst sich die Substanz, nur spurenweise, überhaupt nicht in Aceton, Essigester und allen anderen untersuchten organischen Lösungsmitteln. Während in saurer Lösung binnen weniger Sekunden vollständige Umwandlung in Ammoniumselenat erfolgt, ergibt die alkalische Hydrolyse nur eine teilweise Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak. Etwa $^2/_3$ bis $^3/_4$ des an Selen gebundenen Stickstoffs werden je nach Bedingungen durch starke Laugen frei gemacht, der Rest bleibt gebunden. Trennversuche ergaben wohl viele wenig lösliche Verbindungen, aber niemals eindeutige, stöchiometrische Zusammensetzung. Selenhältige Fällungen wurden mit folgenden Kationen erhalten:

Tl^+, Ag^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Li^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, Benzidin.

Die papierchromatographische Überprüfung der in Ammoniumsalze rückverwandelten Anionen zeigte jedoch immer mehrere Substanzen und nur einen partiellen Trenneffekt.

Es ergab sich weiterhin, daß die Primärsubstanz mit der Zeit einer papierchromatographisch nachweisbaren Umwandlung unterliegt.

Theoretische Überlegungen ließen auf ein Gemisch von kettenförmigen (I) und ringförmigen (II) Molekülen der gegebenen Bruttozusammensetzung schließen, zwei homologen Reihen, deren Anfangsglieder aus der analogen Schwefelchemie teilweise bekannt sind[5].

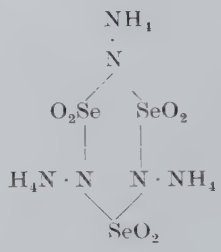
[3] *K. Dostal* und *J. Krejci*, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 29 (1958).

[4] *T. G. Troner* und *J. M. Belyakov*, Zhur. Neorg. Khim. **4**, 1932—35 (1959), C. A. **54**, 11789 b (1960).

[5] *H. A. Lehmann* u. *G. Kempe*, Z. anorg. Chem. **306**, 273 (1960); **307**, 70 (1960); **307**, 79 (1960). Für Zusammenfassungen der analogen Schwefelchemie siehe: *L. F. Audrieth* u. Mitarbeiter: Sulfamic Acid, Sulfamide, and

Die allgemeine Formel charakterisiert die kettenförmigen Verbindungen als Ammoniumsalze von Poly-imidoselensäurediamiden; die Bruttozusammensetzung entspricht dem analytischen Befund für die Primärsubstanz, $SeO_2N_2H_4$, ebenso wie die der ringförmigen Verbindungen, von denen aus der Schwefelchemie die analogen Verbindungen Trisulfimid und Tetrasulfimid[6] beschrieben sind.

I



II

Chromatographiert man die frisch hergestellte Primärsubstanz mit einem geeigneten Fließmittel, so kann man tatsächlich eine Vielzahl von Verbindungen sehen, welche in ihrer Wanderung die für homologe Reihen[7] charakteristische, logarithmische Beziehung ihres P_k-Wertes zum Polymerisationsgrad n zeigen (Abb. 1 und 8).

Eine ganz geringe Löslichkeit der Selenverbindungen in Alkohol konnte nicht zur Trennung benutzt werden, da das Ammoniumfluorid ebenfalls löslich ist und bei der weiteren Aufarbeitung der gelösten Substanz immer nur Ammoniumselenat erhalten wurde. Vermutlich geht das Ammoniumfluorid als Hydrogenfluorid in Lösung und verursacht in der Folge die Zersetzung zu Selenat.

Ähnlich, wenn auch etwas besser, war das Ergebnis mit flüssigem Ammoniak, worin zwar die Selenverbindungen in geringem Ausmaße löslich sind, bei vollkommener Unlöslichkeit des Ammoniumfluorides, aber es zeigte sich keine spezifische Trennwirkung. Immerhin gelingt es durch die sofortige Extraktion mit flüssigem Ammoniak eine über längere Zeit stabile Substanz zu erhalten, während die Anwesenheit von Ammoniumfluorid in der Primärsubstanz schon durch seine Hygroskopizität, verbunden mit schwach sauren Eigenschaften, irreversible Veränderungen an dieser verursacht.

Related Aquo-Ammonosulfuric Acids, Chem. Reviews 1940. *Margot Goehring*, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen, Akademie-Verlag, Berlin (1957).

[6] *E. Appel* und *M. Goehring*, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 171 (1953).

[7] *H. Grunze* und *E. Thilo*, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, Akademie-Verlag, Berlin 1954. *G. Biberacher*, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 86 (1956).

Eine Auftrennung der im Primärprodukt vorliegenden Ammoniumsalze der Amide (I) erwies sich als nicht möglich, da außer Wasser und flüssigem Ammoniak kein Lösungsmittel gefunden werden konnte und das Wasser bereits in der Kälte, wenn auch langsame, so doch eindeutige Veränderungen des chromatographischen Bildes ergibt. Bereits nach ganz kurzer Zeit zeigt in Wasser gelöste Primärsubstanz eine deutliche Vergrößerung des Anteiles mit kleinen R_F-Werten, und eine größere Verschwommenheit des Chromatogrammes deutet auf Neubildung von weiteren Substanzen. Chromatogramme mit einem Fließmittel auf Basis Dioxan zeigen deutlich diese Veränderungen und das vollkommene Verschwinden gewisser Substanzen, gleichzeitig mit einer Anreicherung der wenig wandernden Teile (Abb. 2).

Wie wir jetzt wissen, entstammen die neu hinzukommenden Substanzen einer neuen homologen Reihe, welche aus den Poly-imidoselensäurediamiden (III) durch Abhydrolyse einer Amidogruppe entsteht, die Monoamide der Poly-imidoselenate (IV) (siehe Kap. C):

$$\underset{\text{III}}{[H_2N{-}(-SeO_2-N-)_n-SeO_2-NH_2]^{n-}} + H_2O = \underset{\text{IV}}{[H_2N{-}(-SeO_2-N-)_n-SeO_3]^{(n+1)-}} + NH_4^+. \quad (2)$$

Aber auch absolut trocken aufbewahrte Primärsubstanz zeigt im Laufe der Zeit eine allmähliche Veränderung des Chromatogrammes unter Vergrößerung der weniger weit wandernden Anteile und der Bildung von am Startfleck zurückbleibender Substanz, was wohl nur so zu deuten ist, daß eine in fester Phase vor sich gehende Kondensationsreaktion allmählich immer höher kondensierte Produkte bildet, entsprechend dem Schema:

$$-NH_2 + H_2N- = -N^{(-)}- + NH_4^+. \quad (3)$$

Eine einzige Reinsubstanz war aus der Primärsubstanz isolierbar, ein Salz mit einem gegen Wasser relativ stabilen Anion und etwas geringerer Löslichkeit als Kaliumverbindung. Wie anschließende Versuche bewiesen, handelte es sich dabei um das trimere, ringförmige $(SeO_2-N-NH_4)_3$ mit der Struktur (II), dessen Analogon in der Schwefelreihe, das Trisulfimid-ion, seit langer Zeit bekannt ist.

Das Triselenimid-ion kann auf zwei Arten aus dem Primärprodukt gewonnen werden:

1. Durch Ausfällung aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung mit einer konzentrierten Kaliumacetatlösung, wobei sich das Kaliumsalz abscheidet, welches nach einigen Umfällungen chromatographisch rein ist.

2. Durch Extraktion des Ammoniumsalzes mit flüssigem Ammoniak aus einer Substanz, welche erhalten wird durch Lösen der Primärsubstanz in Wasser, 24stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur und Ausfällen mit Alkohol.

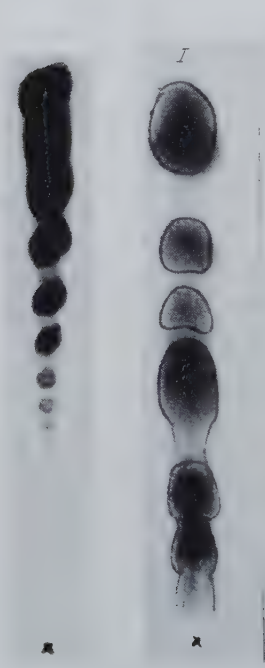


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 3

Abb. 1. Primärsubstanz, sofort nach Herstellung in Fm. 1 chromatographiert. Reihe der Diamide der Ammonium-Poly-imidoselenate, allgemeine Formel (I) plus NH_4-Triselenimid

Abb. 2. Bahn I: Primärsubstanz sofort nach Herstellung in Fm. 4
Bahn II: Primärsubstanz, nach einigen Stunden in Wasser gelöst, in Fm. 4
Bahn III: Testsubstanzen, NH_4-Amidoselenat (A. Se.), NH_4-Triselenimid (T.), NH_4-Selenat (Se), NH_4-Imido-diselenat (I. D.), NH_4-Diimidotriselenat (D. Tr.), Fm. 4

Abb. 3. Bahn 1: Ammonium-Poly-imidoselenate, Fm. 3
Bahn II: Ammonium-Poly-imidoselenate plus deren Monoamide und dem NH_4-Triselenimid, Fm. 3
Bahn III: Testsubstanzen
Bezüglich der Substanzbezeichnungen siehe Legende zu Abb. 2

Durch das Wasser werden, wie oben schon erwähnt, die endständigen Amidogruppen, auf welchen die Löslichkeit der nicht cyclischen Verbindungen in flüssigem Ammoniak beruht, teilweise hydrolysiert, es entstehen die Monoamide bzw. in weiterer Reaktion die Poly-imidoselenate, welche unlöslich sind, während das ringförmige Triselenimid-ammonium seine ursprüngliche Löslichkeit in flüssigem Ammoniak behält. Geringe Mengen Wasser im flüssigen Ammoniak stören dabei nicht, und es kristallisiert

das Ammoniumsalz in großen, farblosen Kristallen beim Verdunsten des Ammoniaks aus. Eine chromatographische Überprüfung (Abb. 3) zeigt, daß das Triselenimidion in unseren Fließmitteln (Fm.) 1, 2 und 3 (siehe Kap. E) zwischen Selenat und dem nach *Dostal*[3] als Testsubstanz hergestellten Amidoselenat liegt, während in den Fm. mit Dioxan (4 und 5) das Amidoselenat wesentlich weiter wandert und eine Trennung vom Selenat nur im Fm. 5 erreicht werden konnte (Abb. 4).

Amidoselenat tritt nur ab und zu als geringe Beimengung von partiell hydrolysierter Primärsubstanz auf, erwies sich aber als sehr labil, so daß bei etwas schärferer Behandlung schnell Zersetzung zu Selenat eintritt.

B. Die Reihe der Poly-imidoselenate

Die durch Wasser beginnende Verseifung der endständigen Amidogruppen der in der Primärsubstanz enthaltenen Verbindungen kann durch Kochen mit mäßig konzentrierten Alkalien (3 n KOH) wesentlich beschleunigt und vervollständigt werden, ohne daß die Grundketten selbst abgebaut werden. Man erkennt bei der chromatographischen Verfolgung dieser Reaktionen eindeutig ein Verschwinden vieler Punkte und erhält allmählich ein ganz klares Chromatogramm (Abb. 3) einer homologen Reihe von Substanzen, den Poly-imidoselenaten, mit der allgemeinen Formel:

$$[O—(—SeO_2—N—)_n—SeO_3]^{(n+2)}$$

V

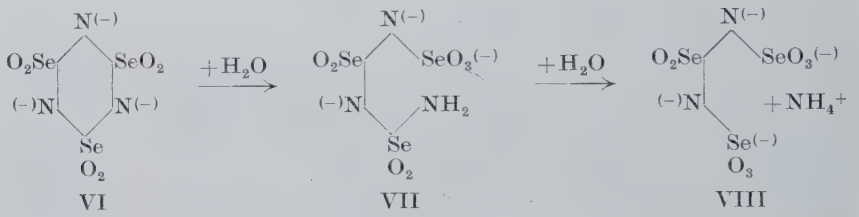
Bei dieser Alkalibehandlung tritt zwar weitgehende Aufspaltung des ringförmigen Triselenimidions ein und es erscheint erstmalig Selenat, jedoch kann man das Selenat als das erste Glied der homologen Reihe (V) mit $n = 0$ betrachten.

Diese Anionen zeigen eindeutig neue Reaktionen gegenüber der Primärsubstanz. Die Barium-Salze sind sehr wenig löslich in neutraler und alkalischer Lösung, die ebenfalls wenig löslichen Silbersalze sind fast farblos im Gegensatz zu den dunkelgelben bis orange-braunen Silbersalzen der Anionen in der Primärsubstanz. Der Imido-Wasserstoff der Poly-imidoselensäuren ist ziemlich stark „sauer", wenn auch die Alkalisalze infolge Hydrolyse schwach alkalisch reagieren und die Ammoniumsalze immer einen Mindergehalt an Ammonium-Ionen aufweisen. Beide Erscheinungen sind von *Lehmann*[8] für sein Sulfamiddisulfonat-ion beschrieben, welches unserem Diimidotriselenat analog ist.

Eine Auftrennung in die einzelnen Verbindungen ist vorerst auch hier nicht gelungen, aber es fand sich ein Schlüssel zum Chromatogramm, der die Einordnung in die allgemeine Formel von $n = 0$ (Selenat) bis etwa $n = 10$ ermöglichte.

[8] *H. A. Lehmann* und *G. Kempe*, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 70 (1960).

Untersucht man nämlich die alkalische Hydrolyse des Triselenimidions (VI) für sich getrennt, so zeigt sich eindeutig ein stufenweiser Abbau, welcher über eine im Chromatogramm (Abb. 5) als schwacher Punkt auftretende Zwischenverbindung (VII) zum Ion der Diimido-triselensäure (VIII) führt:



VI VII VIII

Die quantitative Bestimmung des dabei frei werdenden Ammoniaks stimmt genau mit der berechneten Menge überein. Die Bedingungen sind ziemlich scharfe, 3—4 Stunden Rückflußkochen mit 3 n KOH. Es können leicht größere Mengen dieser Verbindung hergestellt und chromatographisch rein erhalten werden.

Der weitere Abbau des Diimido-triselenat-ions erfogt erst bei Kochen mit wesentlich konzentrierterer Lauge und führt mit 8 n KOH in $3^1/_2$ Stdn. zu einem Gemisch von Selenat und Imidodiselenat:

$$\left[O_2Se\begin{matrix}N{-}SeO_3\\N{-}SeO_3\end{matrix}\right]^{4-} + 2\,H_2O = \left[N\begin{matrix}SeO_3\\SeO_3\end{matrix}\right]^{3-} + SeO_4^{2-} + NH_4^+ \quad (4)$$

Die Lage des Imidodiselenat-Punktes im Chromatogramm mit Fm. 1, 2, 3 ist aus Abb. 3 zu sehen, er liegt also wie erwartet zwischen Selenat und dem Diimido-triselenat.

C. Die Monoamide der Poly-imidoselenate

Chromatographiert man eine Lösung von Primärsubstanz vor der vollständigen Hydrolyse sämtlicher Amidogruppen, so zeigt sich zusätzlich eine den Poly-imidoselenaten überlagerte Reihe, Abb. 3. Wie wir indirekt beweisen können, handelt es sich dabei um die Monoamide der Poly-imidoselenate, welche allgemein als Zwischenprodukte bei der Hydrolyse der Diamide auftreten. Daß diesen Verbindungen eine gewisse Beständigkeit zukommt, ergibt der oben diskutierte Abbau des Triselenimides und ist bereits aus der Schwefelchemie für eine Substanz[8] nachgewiesen.

Wenn uns auch hier keine direkte Isolierung der Reinsubstanzen gelungen ist, so kann man doch auf Grund des beim Ringabbau auftretenden Zwischenproduktes mit Sicherheit auf die Kettenlänge der einzelnen im Chromatogramm auftretenden Stoffe schließen. Dabei ergibt sich,

daß in den Fm. 1. 2. 3 die Monoamide etwa $^1/_2$ bis $^1/_3$ Punkt weiter wandern als die Stammsäuren. das Monoamid des Diimido-triselenates also zwischen das Diimido-triselenat und das Imido-diselenat zu liegen kommt.

Daß es sich dabei tatsächlich um Verbindungen mit Amidogruppen handelt, kann man daraus entnehmen, daß bei der Umwandlung der schwerlöslichen, gelben Silbersalze dieser Reihe mit Ammoniumbromid-Lösung in die Ammonium-Salze stark alkalische Reaktion auftritt. Bei der Ausfällung der als Ammonium- oder Kaliumsalze vorliegenden Anionen als Silbersalze mit Silbernitrat tritt dagegen stark saure Reaktion auf, welche, wenn nicht sofort neutralisiert wird, binnen kürzester Zeit alles zu Selenat hydrolysiert. Diesen pH-Effekt erklären wir als das Resultat einer Salzbildung mit dem Silberion an einer NH_2-Gruppe entsprechend den Gleichungen (5) und (6):

$$—NH_2 + AgNO_3 = —NHAg + HNO_3 \quad \text{sauer} \quad (5)$$

$$—NHAg + NH_4Br = —NH_2 + AgBr + NH_3 \quad \text{alkalisch.} \quad (6)$$

Mit Hilfe dieses Testes gelang es uns, relativ sicher Amidogruppen nachzuweisen, in Übereinstimmung mit den jeweiligen chromatographischen Befunden.

Das erste Glied in der homologen Reihe der Monoamide der allgemeinen Formel (IV) mit n = 0 ist das Amidoselenat, welches den oben beschriebenen pH-Effekt besonders stark zeigt und von dem wir feststellten, daß es sich relativ rasch auch in alkalischer Lösung zu Selenat abbauen läßt.

D. Höher kondensierte Verbindungen

Bereits frische Primärsubstanz zeigt beim Lösen in Wasser einen Schleier weniglöslicher Verbindungen, deren Anteil nach längerer, trockener Lagerung wesentlich zunimmt. Chromatographiert man diese Anionen, welche auch durch die besondere Unlöslichkeit ihrer Bariumsalze auffallen, so zeigt sich überhaupt keine Wanderung mit unseren Fließmitteln. Es ist uns jedoch trotz wiederholter Umkristallisation nicht gelungen, die letzten Spurer von Poly-imidoselenaten mit n = 2 bis etwa 10 zu entfernen, was möglicherweise darauf beruht, daß diese hochkondensierten Verbindungen in Wasser allmählich abgebaut werden. Jedenfalls kann man durch Kochen mit 3 n KOH diesen Abbau zu einem Gemisch von Poly-imidoselenaten mit n = 0 bis 10 leicht vollständig durchführen. Dabei entstehen die kleineren Anionen dieser Reihe etwa in gleich großer Menge (Abb. 6). Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei diesen hochkondensierten Verbindungen um die bei unserem Trennverfahren angereicherten höchsten Glieder der Reihe der Poly-imidoselenate. Die analytische Bestimmung des Kondensationsgrades ist naturgemäß relativ ungenau, doch deuten die Analysen allgemein auf eine

durchschnittliche Kettenlänge von etwa 20 Selenatomen hin. Nachdem unsere Analysen nur einen Mittelwert ergeben, sind möglicherweise auch sehr lange Ketten vorhanden.

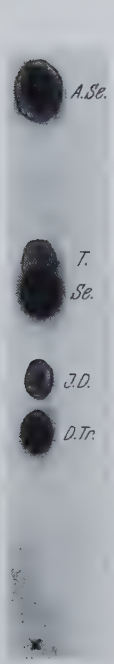


Abb. 4

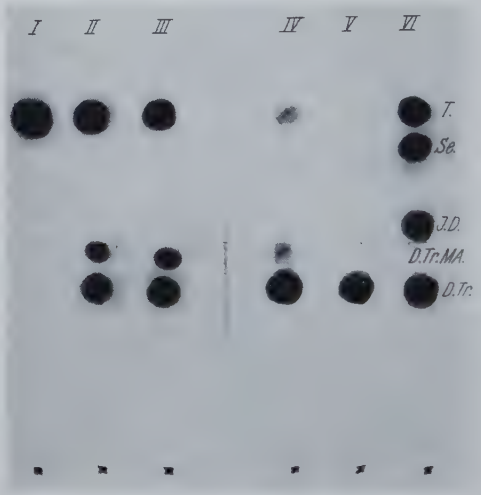


Abb. 5

Abb. 6

Abb. 4. Testsubstanzen in Fm. 5
Bezüglich der Substanzbezeichnungen siehe Legende zu Abb. 2

Abb. 5. Alkalischer Abbau des Triselenimid-ions

Bahn I: Triselenimid vor der Hydrolyse
Bahn II—IV: Fortlaufender Abbau durch 3 n KOH mit dem Diimido-Triselenat-Monoamid (D. Tr. MA.) als Zwischenprodukt
Bahn V: Diimide-Triselenat (D. Tr.) als Endprodukt des Abbaues
Bahn VI: Testsubstanzen

Bezüglich der Substanzbezeichnungen siehe Legende zu Abb. 2
Alle Kaliumsalze in Fm. 2

Abb. 6. Kaliumsalze der Poly-imidoselenate, durch alkalischen Abbau aus hochkondensierten Verbindungen hergestellt. Allgemeine Formel (V) mit n = 0 (Selenat) bis n = 9 im Chromatogramm getrennt, Fm. 3

Die Kalium- und Ammoniumsalze dieser Anionen sind ebenfalls hygroskopisch und lasser sich im Gemisch schlecht kristallisieren. Sie enthalten auch nach strenger Trocknung einige Prozent Wasser, sind schlagempfindlich und verpuffen heftig beim Überschütten mit konz. Salzsäure, wobei Chlor entwickelt wird und vorübergehend rotes Selen auftritt.

E. Die papierchromatographische Analyse

Wie schon angedeutet, verwendeten wir je nach Substanzart verschiedene Fließmittel, deren Grundrezepte für ähnliche Gebiete ausprobiert worden waren[5, 7]:

Fm. 1: 20 ml Dimethylformamid, 20 ml Methyläthylketon, 20 ml Isopropanol, 39 ml Wasser, 1 ml 25proz. Ammoniak Lsg.
Fm. 2. Zusammensetzung wie 1, jedoch plus 1% Ammonacetat.
Fm. 3: Zusammensetzung wie 2, jedoch 6 ml 25proz. Ammoniak Lsg. statt nur 1 ml.
Fm. 4: 75 ml Dioxan, 24 ml Wasser, 1 ml 25proz. Ammoniak Lsg.
Fm. 5: 68,5 ml Dioxan, 31,4 ml Wasser, 0,1 ml 25proz. Ammoniak Lsg.

Als Papier verwendeten wir durchweg unausgewaschenes S. u. S. Nr. 2043 a und 2040 a, welche quer zur Pfeilrichtung verwendet wurden, um die Laufgeschwindigkeit etwas zu reduzieren.

Die Vielzahl der meist vorhandenen Substanzen mit sehr unterschiedlichen R_F-Werten machte es in fast allen Fällen notwendig, absteigend zu chromatographieren, weil dadurch eine wesentlich bessere Auftrennung der einzelnen Punkte erreichbar war. Wir benützten dazu eine von der Firma Paul Haack, Wien, angefertigte, handelsübliche Anordnung, welche in einem zu einem Luftthermostaten umgebauten Abzugskasten aufgestellt wurde.

Die Entwicklung der luftgetrockneten Chromatogramme war sehr einfach und erfolgte durch Einbringen in eine Atmosphäre von HCl und SO_2. Die einzelnen Substanzen erscheinen in der Farbe des roten Selens auf rein weißem Grund und wandeln sich manchmal nach jahrelanger Aufbewahrung allmählich in die schwarze Selen-Modifikation um.

Abb. 7. Chromatographie von K- und NH_4-Salzen:
NH_4-Selenat: Bahn I in Fm. 1, Bahn IV in Fm. 2
K-Selenat: Bahn II in Fm. 1, Bahn V in Fm. 2
NH_4-Diimidotriselenat: Bahn III in Fm. 1, Bahn VI in Fm. 2

Ursprünglich versuchten wir auch, Kalium-Salze mit Fm. 1 zu chromatographieren, mußten jedoch erkennen, daß dabei wesentlich mehr Punkte auftraten, als Substanzen anwesend sein konnten. Auch Kalium-Selenat ergab zwei Punkte, getrennt durch einen verschwommenen Hof (Abb. 7). Erst durch Zugabe von 1% Ammonacetat zum selben Fm., also mit Fm. 2, ergaben auch Kaliumsalze ein eindeutiges Chromatogramm mit jeweils einem klar abge-

grenzten Punkt pro Anion. Die R_F-Werte in Fm. 2 sind allgemein etwas niedriger als in Fm. 1, und, was besonders wichtig ist, Kalium- und Ammonium-Salze wandern nicht immer gleich weit, manchmal wandert das Ammoniumsalz etwas weiter. Das ist zwar nicht der Fall bei den Selenaten, welche in Fm. 2 nicht unterscheidbar wandern, wohl aber z. B. beim Triselenimid-ion, dessen Ammoniumsalz etwas über das Kaliumsalz hinauswandert.

Wir beschränkten uns daher einige Zeit auf Fm. 1 und nur auf einen Vergleich der Ammoniumsalze, kehrten aber doch wieder zu einem Ammonacetat-Zusatz zurück, als wir feststellen mußten, daß auch die Ammoniumsalze der Polyimidoselensäuren sogenannte „multispots" zeigten, der Ammonacetat-Zusatz jedoch auch in diesem Falle sofort vollkommen klare und eindeutige Chromatogramme ergab (Abb. 7). Fm. 3 ist besonders geeignet zur Trennung der relativ wenig wandernden Poly-imidoselenate und liefert in den meisten Fällen vergleichbare Chromatogramme, sowohl für Kalium- wie auch Ammoniumsalze. Auf Kaliumsalze kamen wir immer wieder deshalb zurück, weil sie auf Grund geringerer Löslichkeit in Wasser wesentlich leichter kristallin und rein zu erhalten sind. Die auf Basis Dioxan beruhenden Fm. 4 und 5 haben Vorteile für die Chromatographie der ganz frischen Primärsubstanz, weil die R_F-Werte der Diamide sich darin besser unterscheiden, dafür wandern die höher kondensierten Imidoselenate darin sehr wenig und werden überhaupt nicht getrennt.

F. Zusammenfassung und Diskussion

Als Gesamtbild der beschriebenen Reaktion ergibt sich die von experimentellen Details relativ unabhängige Bildung von Triselenimid-Ammonium und den Ammoniumsalzen der Diamide von Poly-imidoselensäuren, welche im Chromatogramm der Primärsubstanz bis zu einer Kettenlänge von 9 Selen deutlich getrennt erscheinen. Bei Lagerung schreitet die Kondensation zu längeren Ketten weiter fort, und es werden relativ bedeutende Mengen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von etwa 20 Selen gebildet.

Alle Substanzen zeigen neben den für sechswertiges Selen zu erwartenden oxydativen Eigenschaften nur geringe thermische Stabilität und zersetzen sich bereits langsam bei knapp über 100° C, rasch bei höheren Temperaturen zu Selen, Wasser und Stickstoff. Außerdem sind besonders kristalline Substanzen hoch explosiv und explodieren unter Umständen auch unter Wasser, bei bloßer Berührung mit einem Glasstab. Die besonders labilen Silber- und Thalliumsalze sowie kristalline, trockene Kaliumsalze verpuffen auch heftig beim Überschütten mit konz. Salzsäure. Während starke Säuren in kürzester Zeit zu Ammoniumselenat hydrolysieren, zeigt sich relative Stabilität des Grundskeletts —SeO_2—N—SeO_2— gegenüber Alkalien, und es bedarf mehrstündigen Kochens mit 10 n KOH, um vollständigen Abbau zu Selenat und NH_3 zu erzwingen.

Die primär gebildeten, kettenförmigen Diamide gehen in wäßriger Lösung relativ schnell über die Monoamide in die Anionen der Stammsäuren über, während die einzige ringförmige Verbindung, das Triselen-

imid-ammonium, erst durch starke Alkalien unter Ringöffnung zu Diimido-triselenat abgebaut wird.

Das Vorhandensein homologer Reihen von Verbindungen kann aus den entsprechenden Chromatogrammen mit Sicherheit entnommen werden. Die Grundsubstanzen für die drei homologen Reihen sind Selenat, Amidoselenat und das anscheinend nicht stabile Selensäurediamid. Die

Abb. 8. Graphische Darstellung der logarithmischen Beziehung zwischen R_F-Werten und dem Kondensationsgrad n für die drei Reihen von homologen Verbindungen:

(1) $[H_2N \cdot (SeO_2 \cdot N)n\ SeO_2 \cdot NH_2]^n$ Ammoniumsalze, Fm. 1
(2) $[H_2N \cdot (SeO_2 \cdot N)n\ SeO_3]^{(n+1)-}$ Ammoniumsalze, Fm. 3
(3) $[O \cdot (SeO_2 \cdot N)n\ SeO_3]^{(n+2)-}$ Ammoniumsalze, Fm. 3

für solche Reihen schon bekannte[7] logarithmische Beziehung zwischen P_k-Werten und Kondensationsgrad n ist für alle drei Verbindungsreihen weitgehend gegeben und ist in Abb. 8 graphisch dargestellt.

Dabei ist der P_k folgendermaßen definiert:

$$P_k = \frac{R_F\text{-Wert der homologen Substanz} \cdot 100}{R_F\text{-Wert einer Bezugssubstanz } (n = 0 \text{ bzw. } 1)}$$

Im Idealfalle ergibt sich eine Gerade der Gleichung $\log P_k = -a \cdot n + b$, wobei a und b für das Fließmittel charakteristische Konstante sind. Wie man aus Abb. 8 ersieht, ist diese Beziehung für alle drei Reihen nahezu erfüllt, wobei alle im Chromatogramm aufscheinenden Punkte zugeordnet sind.

Ein Vergleich mit den allerletzten Ergebnissen der analogen Schwefelchemie zeigt wieder viele Parallelen, welche vor den soeben erschienenen Arbeiten von *Lehmann* und *Kempe*[5] keinesfalls bestätigt schienen.

Ein grundsätzlicher Unterschied scheint die Tatsache, daß in der Reaktion von SeO_2F_2 mit Ammoniak wesentlich bevorzugt höher kondensierte Verbindungen gebildet werden und das Selensäure-diamid nicht stabil erscheint, während für die Reaktion SO_2F_2 mit Ammoniak[2] fast als alleiniges Produkt Sulfamid angegeben wird. Andererseits wandelt sich auch Sulfamid bei erhöhter Temperatur in Trisulfimid um[9], eine Reaktion, welche beim Selen anscheinend bereits bei viel niederer Temperatur vor sich geht.

Die von *Lehmann*[10] angedeuteten höheren, unbekannten Substanzen aus der Reaktion von Sulfurylchlorid mit Ammoniak sind zweifellos die unseren Poly-imidoselenaten analogen Schwefelverbindungen. Sulfurylchlorid verhält sich demnach anscheinend ähnlicher dem SeO_2F_2 als das Sulfurylfluorid. Die schwefelanalogen Verbindungen scheinen allgemein etwas stabiler zu sein, die Verseifung der Amidogruppen schwerer vor sich zu gehen als bei den Selenverbindungen. Einen wesentlichen Unterschied stellt das Fehlen jeglicher Neigung zu explosivem Zerfall dar.

Die relative Unabhängigkeit der Zusammensetzung des primären Reaktionsproduktes bei dem Umsatz von SeO_2F_2 mit NH_3 von den besonderen Reaktionsbedingungen (Gasphase, flüssiger Ammoniak usw.) deutet auf die Wichtigkeit der „sekundären" Kondensationsreaktionen bei Lagerung der Festsubstanzen für die Bildung der hochkondensierten Verbindungen hin.

Es ist zur Zeit nicht feststellbar, ob als Zwischenprodukt unserer Reaktion nicht doch das nicht nachweisbare Diamid $O_2Se(NH_2)_2$ gebildet wird und in der Folge durch Kondensation wieder vollständig verschwindet oder ob ein mehr radikalischer Mechanismus über ein ebenfalls hypothetisches Selenimid, $O_2Se{=}NH$ und anschließende Polymerisation und Kettenabbruch durch Ammoniak anzunehmen ist.

Wenn das Ergebnis einer überwiegenden Sulfamid-Bildung in der Reaktion $SO_2F_2 + NH_3$ einer papierchromatographischen Überprüfung standhält, müßte ein allgemeiner Mechanismus nicht nur die Unterschiede zwischen Selen- und Schwefelverbindungen erklären, sondern auch die Unterschiede in der Reaktionsweise zwischen Chlor- und Fluorverbindungen.

G. Experimentelle Daten

Das von uns verwendete SeO_2F_2 wurde nach unseren Angaben[1] hergestellt, gereinigt und in Stahlflaschen unter Druck aufbewahrt.

Präparative Mengen von Primärsubstanz wurden immer durch Umsatz in CCl_4 als Reaktionsmedium hergestellt, da diese Methode am leichtesten für größere Mengen anwendbar ist.

[9] *G. Heinze* und *A. Meuwsen*, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 49 (1954).
[10] *H. A. Lehmann* und *G. Kempe*, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 79 (1960).

Die Apparatur bestand aus einem 3-l-Dreihalskolben mit Rührung, welcher von außen mit Eis gekühlt wurde und mit den Einleitrohren für getrocknetes NH_3 und das mit N_2 stark verdünnte SeO_2F_2 versehen war. Die Ableitung bestand aus einem etwa 5 m langen, 2 cm weiten PVC-Schlauch, da sonst dauernd Verstopfungen durch mitgerissene Festsubstanzen auftraten. Sowohl vor der NH_3-Zuleitung als auch vor dem Einleitrohr für SeO_2F_2 waren Hg-Sicherheitsmanometer eingebaut, um Verstopfungen innerhalb der Apparatur sofort anzuzeigen. Bei der SeO_2F_2-Zuleitung erwies es sich überdies als notwendig, über ein T-Stück einen beweglichen Glasstab einzubringen, um häufiger auftretende Verstopfungen dieser Zuleitung schnell beseitigen zu können.

Trotz der Verwendung des großen Kolbens mit 2 l CCl_4 war die maximale Tagesausbeute an Primärprodukt nur etwa 20 bis 30 g. Größere Einleitgeschwindigkeiten für SeO_2F_2 führten sehr schnell zu Rotfärbung des Produktes infolge von Redoxreaktionen.

Das SeO_2F_2 wurde einer Stahlflasche mit Nadelventil entnommen und mit Hilfe eines mit Fluorolube (Hocker Electrochemical Co., Niagara Falls, N. Y.) gefüllten Blasenzählers dosiert.

Nach Beendigung des Einleitens von SeO_2F_2 wurde noch einige Stunden weiter NH_3 durchgeleitet und anschließend abfiltriert. Das rückgewonnene CCl_4 war immer vollkommen frei von gelösten Substanzen. Dem Primärprodukt anhaftendes CCl_4 wurde entweder mit Äther ausgewaschen oder direkt im Vakuum bei Zimmertemperatur abgesaugt.

Es resultiert ein farbloses, hygroskopisches, sehr lockeres Pulver, welches in Wasser unter neutraler Reaktion sehr gut löslich ist.

Weitere experimentelle Daten sowie insbesondere die Beschreibung und Charakterisierung der erhaltenen Reinsubstanzen können der nachstehenden Arbeit entnommen werden.

Unser aufrichtiger Dank gebührt dem Vorstand dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. *Erich Hayek*, für wertvolle Anregungen und seine stete Diskussionsbereitschaft. Ebenfalls danken wir der Pennsalt Chemicals Corporation, Philadelphia, USA, für finanzielle und materielle Unterstützung sowie der Firma Bayer, Leverkusen, für die kostenlose Überlassung der für die Herstellung von SeO_2F_2 benötigten Fluorsulfonsäure.

Zur Chemie der Selen—Stickstoffverbindungen, 2. Mitt.:[1]

Salze des Triselenimides und der Diimido-triselensäure

Von

Alfred Engelbrecht und **Franz Clementi**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. März 1961)

Darstellung und Eigenschaften von Ammonium-, Kalium-, Silber- und Thalliumsalzen des Triselenimides und der Diimido-triselensäure werden beschrieben, Infrarot-Spektren sowie *Debye-Scherrer*-Diagramme einiger dieser erstmalig dargestellten Verbindungen werden zu ihrer Charakterisierung mitgeteilt.

A. Darstellung von Salzen des Triselenimides

Wie in vorstehender Arbeit[1] berichtet wurde, bildet sich als eines der Hauptprodukte der Reaktion von SeO_2F_2 mit Ammoniak das Ammoniumsalz des Triselenimides $(O_2SeN \cdot NH_4)_3$, welches relativ leicht von den gleichzeitig gebildeten Salzen der Poly-imidoselensäure-diamide abgetrennt werden kann.

Man kann entweder das Primärprodukt dieser Umsetzung solange mit Wasser stehen lassen, bis die Umwandlung der Diamide in Monoamide bzw. in die Poly-imidoselenate selbst, deren Unlöslichkeit in flüssigem Ammoniak bewirkt und das zu etwa 2 g/l lösliche Ammoniumsalz des Triselenimides extrahieren, oder aus einer konzentrierten, wäßrigen Lösung der frisch hergestellten Primärsubstanz durch Zugabe eines Überschusses von Kaliumacetat das Kaliumsalz des Triselenimides auskristallisieren lassen. Die Primärsubstanz muß dabei frei von Poly-imidoselenaten sein und darf nur deren viel löslichere Amide enthalten, sonst gelingt es sehr schwer, ein reines Salz daraus zu gewinnen.

[1] 1. Mitt.: *A. Engelbrecht* und *F. Clementi*, Mh. Chem. **92**, 555 (1961).

B. Eigenschaften

Sämtliche untersuchten Salze des Triselenimides erwiesen sich in reinem kristallisierten Zustand als hochexplosiv und detonieren manchmal bei bloßer Berührung auch unter Wasser. Besonders empfindlich sind das hellgelbe Silber- und weiße Thallium(I)-salz. Alle Verbindungen explodieren bzw. verpuffen heftig beim Übergießen mit konz. Salzsäure.

Folgende Kationen bilden mit dem Anion des Triselenimides relativ schwer lösliche Salze:

Silber (I)	hellgelber Niederschlag, lösl. in NH_3, unlösl. HNO_3
Thallium (I)	weißer Niederschlag, unlösl. NH_3, HNO_3
Benzidin	weißer Niederschlag
Hexammin-cobalt (III)	fleischfarbener Niederschlag, unlösl. HNO_3, NH_3

Leicht löslich sind das Ammoniumsalz, die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie das Bleisalz.

Durch starke Säuren wird das Triselenimid-ion augenblicklich zu Ammoniumselenat hydrolysiert, während neutrale und nicht extrem alkalische Lösungen auch in der Hitze und bei Gegenwart von Bariumionen stabil sind. Die Lösung des Kaliumsalzes reagiert praktisch neutral, womit die relative Stärke des Triselenimides als dreiwertige Säure erwiesen ist. Molekulargewichtsbestimmungen in solchen Lösungen bestätigen innerhalb der erreichbaren Genauigkeit sowohl für die Ammonium- als auch für die Kaliumverbindung die angegebene Molekülgröße. Obwohl die gefundenen molaren Schmelzpunkts-depressionen geringer waren, als sich bei vollständiger Dissoziation der Salze berechneten, so bestätigt ein Vergleich mit ähnlich dissoziierenden Salzen [Na_3PO_4, $K_3Fe(CN)_6$], daß es sich dabei um eine zu erwartende Beeinflussung des osmotischen Koeffizienten durch das hochgeladene Anion handelt.

Endgültig wurde bestätigt, daß es sich um Tri- und nicht etwa Tetraselen-imide handelt, durch das nachstehend beschriebene alleinige, alkalische Abbauprodukt des cyclischen Anions, dessen Identifizierung als Diimido-triselenat zusammen mit dem papierchromatographischen Befund (s. 1. Mitt.[1]) eine andere Molekülgröße eindeutig ausschließt.

C. Salze der Diimido-triselensäure

Wie ebenfalls in der 1. Mit.[1] bereits erwähnt, erfolgt der alkalische Abbau des cyclischen Triselenimides (I) nur unter relativ scharfen Bedingungen und geht unter Ringöffnung über das nur papierchromatographisch erfaßbare Monoamid der Diimido-triselensäure (II) quantitativ zu dem Salz der Diimido-triselensäure (III). Beim Rückflußkochen in 3 n KOH geht diese Umwandlung in etwa 3 bis 4 Stunden vollständig und unter Freiwerden der berechneten Menge von Ammoniak vor sich (Abb. 1).

Die Gewinnung der Selenverbindung aus dem Überschuß von Lauge kann am besten durch Ausfällen als Silbersalz nach vorsichtiger Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure erfolgen. Das nur schwach hellgelbe Tetra-Silbersalz $O_2Se(N \cdot SeO_3)_2Ag_4$ kann anschließend durch Umsatz mit Kalium- bzw. Ammoniumbromid in die entsprechenden Salze umgewandelt werden. Dabei tritt im Falle des Kaliumbromides, infolge geringer Hydrolyse, schwach alkalische Reaktion auf. Beide Salze sind sehr leicht wasserlöslich, können jedoch durch Ausfällen mit Alkohol leicht kristallin erhalten werden. Nach stärkerem Trocknen im Exsikkator, wobei jedoch die letzten Prozente Wasser nicht entfernbar sind, zeigt sich zunehmende Tendenz zu explosivem Zerfall auf Schlag, Erhitzen oder Übergießen mit konz. Salzsäure.

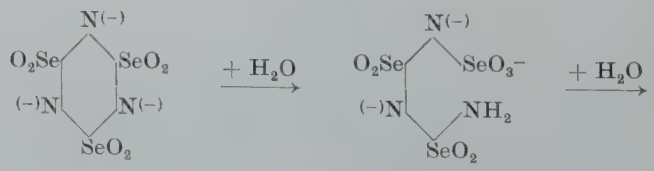
Lösungen dieser Salze geben folgende Fällungsreaktionen:

Hg^{2+}	weißer Niederschlag, unlösl. in Salpetersäure
$Co(NH_3)_6{}^{3+}$	fleischfarbener Niederschlag, unlösl. in Salpetersäure
Ba^{2+}	keine Fällung in neutraler Lösung
Ag^{+}	weißer Niederschlag, lösl. in viel verd. HNO_3
Tl^{+}	kristalliner weißer Niederschlag, lösl. in viel Wasser und in verd. HNO_3
Pb^{++} und Benzidin	weiße Fällungen

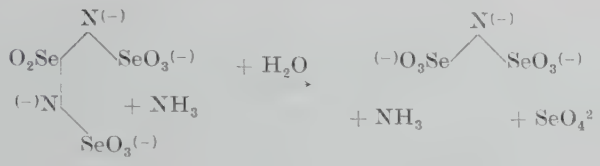
Man erkennt, daß gegenüber den Reaktionen des cyclischen Triselenimides keine charakteristischen Unterschiede bestehen. Fällt man jedoch ein Gemisch von Poly-imidoselenaten mit Bariumionen aus, so wird auch das Diimido-triselenat fast quantitativ mit den schwer löslichen Salzen der höheren Glieder dieser Reihe mitgefällt, während das Triselenimid weitgehend in Lösung bleibt.

D. Alkalischer Abbau des Diimido-triselenat-Ions

Während in saurer Lösung ebenfalls sofort quantitative Umwandlung zu Selenat erfolgt, ist das Anion (III) auch in starken Laugen relativ stabil und wird erst unter extremen Bedingungen (3—4 Stunden Kochen mit 8 n KOH) weiter zu Imido-diselenat (IV) abgebaut. Damit ergibt sich für Bildung und Abbau dieses Ions folgendes Schema:



I II



III IV

Daß diese Reaktionen nicht gleichzeitig, sondern deutlich getrennt erfolgen, beweisen nicht nur die Papierchromatogramme, sondern ebenso die Verfolgung der Ammoniakabgabe, welche in Abb. 1 für die Umwandlungen von (I) zu (II) sowie (II) zu (III) graphisch dargestellt ist.

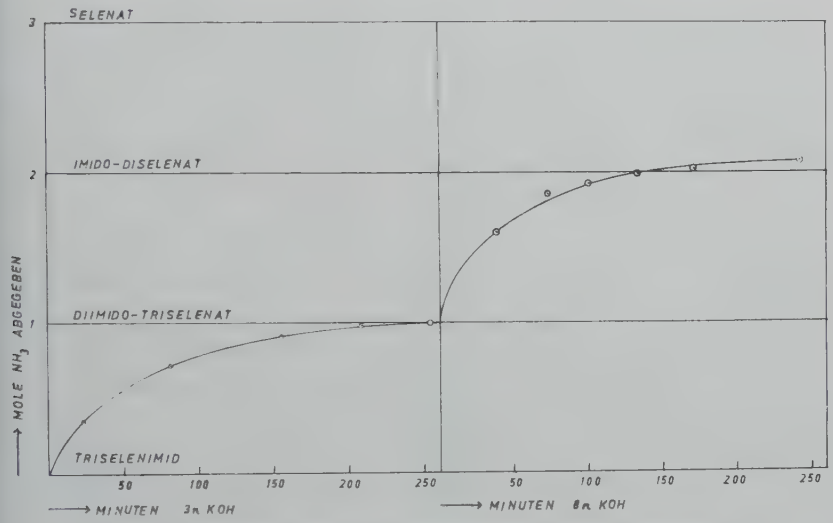


Abb. 1. Alkalischer Abbau des Triselenimides und Diimido-triselenates

Obwohl uns keine quantitative Trennung der sehr ähnlich reagierenden Ionen Selenat und Imido-diselenat gelang, ist dadurch die Richtigkeit des angeführten Abbauschemas sichergestellt.

E. Diskussion

Vergleicht man die angeführten Reaktionen des Triselenimides und Diimido-triselenates mit denen der analogen Schwefelverbindungen[2], so erkennt man die große Ähnlichkeit dieser beiden Verbindungsklassen.

[2] *G. Heinze* und *A. Meuwsen*, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 49 (1954); *H. A. Lehmann* und *G. Kempe*, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 273 (1960); **307**, 70, 79 (1960).

und es bleiben als einzige charakteristische Unterschiede diejenigen, welche auf der wesentlich höheren Oxydationskraft des sechswertigen Selens beruhen, wie thermische Labilität, Neigung zu Redoxreaktionen sowie zu explosivem Zerfall. Zusätzlich zeigt sich vielleicht eine etwas größere Säureempfindlichkeit der Anionen des Selens. Über die Einwirkung starker, konzentrierter Alkalien auf die analogen Schwefelverbindungen ist uns nichts bekannt, so daß damit kein Vergleich möglich ist.

Experimenteller Teil

1. Triselenimid-Ammonium $(O_2SeN \cdot NH_4)_3$

Das wasserfrei kristallisierende, nicht hygroskopische, farblose Salz ist sehr gut wasserlöslich zu einer angenähert neutralen Lösung, unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löst sich aber zu etwa 2 g/l in fl. NH_3.

MG-Bestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung in Wasser (0,019 molar) ergaben Werte um 120. Unter Annahme vollständiger Dissoziation des Salzes berechnet sich ein Wert von 107,2, jedoch bleibt dabei die Beeinflussung durch das hochgeladene Anion unberücksichtigt. Vergleicht man mit dem ähnlich dissoziierenden Na_3PO_4, so zeigt sich sehr gute Übereinstimmung der beiden osmotischen Koeffizienten.

Das Salz ist thermisch labil und zersetzt sich langsam bereits beim Trocknen bei 100° C, schnell über 145° unter Selenabscheidung. Getrocknet explodiert es heftig auf Schlag, und größere Kristalle detonieren unter Umständen auf leichten Druck mit der Spatel.

Beim Ansäuern der wäßr. Lösung entsteht sofort Selenat, während neutrale Lösungen auch bei Gegenwart von Ba^{++} in der Siedehitze stabil sind. Auf Berührung des Salzes mit konz. HCl erfolgt explosive Zersetzung unter Chlorentwicklung und Selenabscheidung.

Analyse:	Se	N gesamt	N_{NH_4}
berechnet:	55,24	19,59	9,75
gefunden (Mittel):	54,8	19,62	9,72

2. Triselenimid-Kalium $(O_2SeN \cdot K)_3$

Dieses Salz kristallisiert ebenfalls wasserfrei, ist nicht hygroskopisch und in Wasser zu 27 g/100 ccm bei 20° löslich, unlöslich in fl. NH_3 und organischen Lösungsmitteln.

Die MG-Bestimmung in Wasser (0,05 molar) ergab Werte um 135 an Stelle des unter Annahme der vollständigen Dissoziation berechneten Wertes von 123. Auch hier ergibt sich gute Übereinstimmung mit ähnlich dissoziierenden anderen Salzen.

Beim trockenen Erhitzen explodiert es heftig unter Selenabscheidung zwischen 170 und 180° C, ohne vorher zu schmelzen. Es zeigt ebenfalls große Neigung zu Explosion auf Berührung und Schlag, besonders wenn es grob kristallin vorliegt.

Analyse:	Se	N	K
berechnet:	48,13	8,54	23,83
gefunden (Mittel):	47,9	8,55	23,97

3. Triselenimid-Silber $(O_2SeN \cdot Ag)_3$

Je nach Fällungsbedingung weißes bis hellgelbes Salz, leicht lösl. in Ammoniak-Lösung, unlösl. in HNO_3. Im Gegensatz zur analogen Schwefelverbindung und zum Silberselenat konnte auch in heißem Wasser keine nennenswerte Löslichkeit festgestellt werden.

Es ist äußerst explosiv auch in feuchtem Zustand, beim Erwärmen erfolgt detonationsartige Zersetzung manchmal bereits bei 120°, ebenso bei Auftropfen von konz. HCl.

Analyse:	Se	N	Ag
berechnet:	33,91	6,02	45,27
gefunden (Mittel):	33.94	5,96	45,34

4. Triselenimid-Thallium $(O_2SeN \cdot Tl)_3$

Dieses Salz fällt zuerst als amorpher Niederschlag, verwandelt sich jedoch schnell in ein schön kristallisiertes, farbloses Salz, wenig lösl. in kaltem H_2O (0,61 g 100 ccm³, 20°), etwas lösl. in der Hitze (4,8 g/100 ccm³, 97°), ebenso lösl. in viel HNO_3.

Es ist mindest ebenso explosiv wie das Silbersalz und ihm sehr ähnlich in seinem ganzen Verhalten.

Analyse:	Se	N	Tl
berechnet:	23,96	4,25	62,0
gefunden (Mittel):	23,35	4,12	61,5

5. Ammonium-Diimido-triselenat $O_2Se(N \cdot SeO_3)_2(NH_4)_4$

Dieses Salz kann, wie in Kap. C beschrieben, aus dem Triselenimid durch Kochen mit KOH gewonnen werden (3 n KOH, 3–4 Stdn.). Aus der überschüssigen Lauge fällt man nach Verdünnen und Neutralisation mit HNO_3 das wenig lösliche Silbersalz und wandelt dieses mit Ammoniumbromid in das Ammoniumsalz um. (Überschüssiges NH_4Br kann dabei mit heißem Methanol extrahiert werden.)

Es ist farblos, extrem wasserlöslich und hygroskopisch. Auch scharf über P_2O_5 getrocknetes Salz enthält noch einige Proz. H_2O, ist dann jedoch ebenfalls etwas schlagempfindlich und verpufft mit konz. HCl. Bei 120° beginnt es Se abzuscheiden und zersetzt sich stürmisch unter teilweisem Schmelzen über 180°.

Die Zusammensetzung des von uns analysierten Salzes entsprach nicht genau einem Tetra-ammoniumsalz, sondern wies einen Mindergehalt an NH_4-Stickstoff auf. Die molaren Verhältnisse waren: $Se : N_{gesamt} : N_{Kette} : N_{NH_4} = 3 : 5{,}63 : 2 : 3{,}63$.

Außerdem enthielt die Verbindung noch 5,7% Wasser, wodurch sich die allgemein zu niedrigen Werte erklären:

Analyse:	Se	N_{Kette}	N_{NH_4}
berechnet:	50,95	6,02	12,04
gefunden (Mittel):	48,1	5,7	10,3
berechnet + 5,7% H_2O:	48,1	6,02	11,33

6. Kalium-Diimido-triselenat $O_2Se(N \cdot SeO_3)_2K_4$

Auch dieses Salz kann aus dem Triselenimid durch Abbau über das Silbersalz gewonnen werden, außerdem jedoch auch aus dem Ammoniumsalz durch Ausfällung aus einer wäßr. Lösung mit Alkohol und bei Gegenwart von überschüssigem KOH. Die sich zuerst als zähe Masse abscheidende Verbindung wird schnell kristallin und ist leicht rein zu erhalten.

Es ist ebenfalls farblos, hygroskopisch und extrem löslich in Wasser. Die Lösung reagiert schwach alkalisch. Vollkommen wasserfrei konnte es auch nach tagelangem Aufbewahren neben P_2O_5 nicht erhalten werden.

Analyse:	Se	N	K
berechnet:	43,1	5,1	28,5
gefunden (Mittel):	40,4	4,8	26,8
berechnet + 6% H_2O:	40,5	4,79	26,8

7. Silber-Diimido-triselenat $O_2Se(N \cdot SeO_3)_2Ag_4$

Aus Lösungen des Kalium- bzw. Ammoniumsalzes fällt mit $AgNO_3$ sehr schwach gelblich gefärbtes, wasserfreies Tetra-silbersalz fast theoretischer Zusammensetzung.

Analyse:	Ag	Se	N
berechnet:	52,3	28,5	3,4
gefunden (Mittel):	52,1	28,4	3,23

8. Silber-diamminselenat $[Ag(NH_3)_2]_2SeO_4$

Dieses Salz wurde zufällig erhalten, als Silberselenat in Ammoniak-Lösung gelöst wurde und mit einem Überschuß als Diammin-Salz wieder ausfiel. Es ist ein farbloses, schön kristallisiertes Salz, besitzt keinen wahrnehmbaren NH_3-Dampfdruck, ist leicht lösl. in Wasser, wenig in kalter, konz. NH_3-Lösung.

Analyse:	Ag	Se	N
berechnet:	50,3	18,5	13,5
gefunden (Mittel):	50,1	18,1	13,4

9. Salze der Amidoselensäure

Ammonium-amidoselenat wurde nach *Dostal*[3] hergestellt und als papierchromatographische Vergleichssubstanz verwendet (s. 1. Mitt.[1]). Dabei wurden folgende zusätzliche Beobachtungen gemacht:

Das Amidoselenat-ion ist im Gegensatz zum Amidosulfat-ion auch in alkal. Lösung nicht stabil und wird beim Kochen mit verd. Laugen binnen kurzer Zeit (1 Stde.) vollständig in Selenat verwandelt. Mit $AgNO_3$ fallen je nach pH-Wert verschiedene Salze aus. Fällt man aus einer Lösung des Ammoniumsalzes, so fällt ein gelber Niederschlag, wobei die Lösung gleich-

[3] *K. Dostal* und *J. Krejci*, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 29 (1958).

zeitig etwas sauer wird. Neutralisiert man nun mit NH_3-Lösung, so wandelt sich dieses helle Silbersalz in ein braunrotes um, bei welchem sicher auch die Wasserstoffe der NH_2-Gruppe durch Silber ersetzt sind.

Wie die von *Dostal* erwähnten Barium- und Bleisalze sind auch die Salze des Tl(I)- und Hexammin-cobalt(III)-ions leicht wasserlöslich.

Explosive Zersetzung auf Schlag wurde an keinem Amidoselenat beobachtet.

10. Durchführung der Analysen

Selen wurde gravimetrisch nach Reduktion mit SO_2 bzw. Hydrazinsulfat in stark salzsaurer Lösung bestimmt.

Gesamtstickstoff wurde nach vorausgegangenem Aufschluß mit verd. HCl bei Gegenwart einer reduzierenden Substanz [KJ, Fe(II)-sulfat] als NH_3 destilliert und acidimetrisch bestimmt. Abwesenheit von Reduktionsmitteln beim HCl-Aufschluß führte manchmal zu Verlusten durch NO-Bildung bei der alkal. Destillation.

Ammonium-stickstoff wurde direkt nach Destillation als NH_3 acidimetrisch bestimmt.

Kalium wurde entweder gravimetrisch, nach Abrauchen mit konz. HCl und anschließend mit konz. H_2SO_4 als K_2SO_4 oder flammenphotometrisch bestimmt.

Silber und *Thallium* wurden gravimetrisch als Chlorid bzw. Jodid bestimmt.

11. Infrarot-Aufnahmen (Abb. 2a—i)

Verwendet wurde ein Perkin-Elmer-Gerät „Infracord Model 137"; alle Substanzen wurden mit KBr verpreßt.

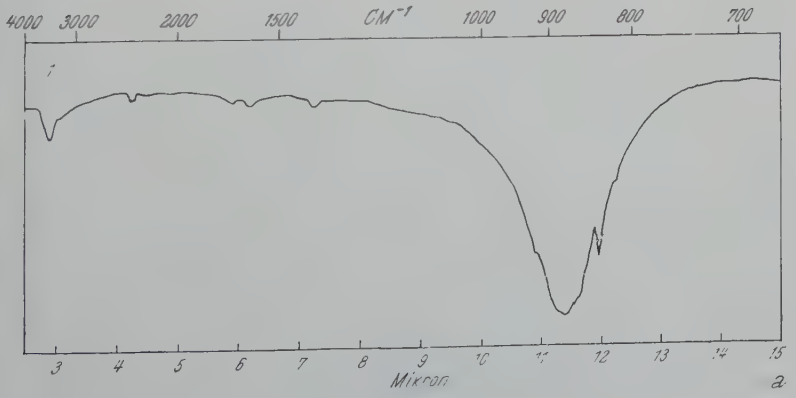


Abb. 2a

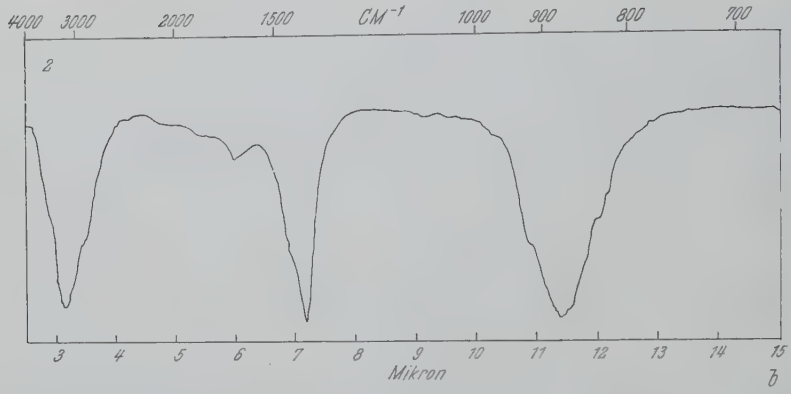


Abb. 2 b

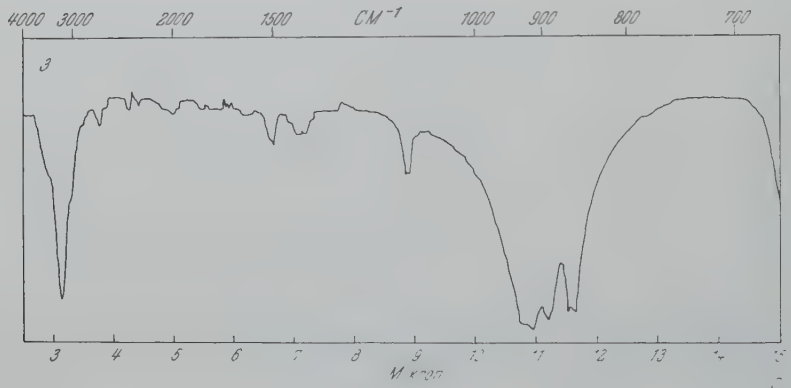


Abb. 2 c

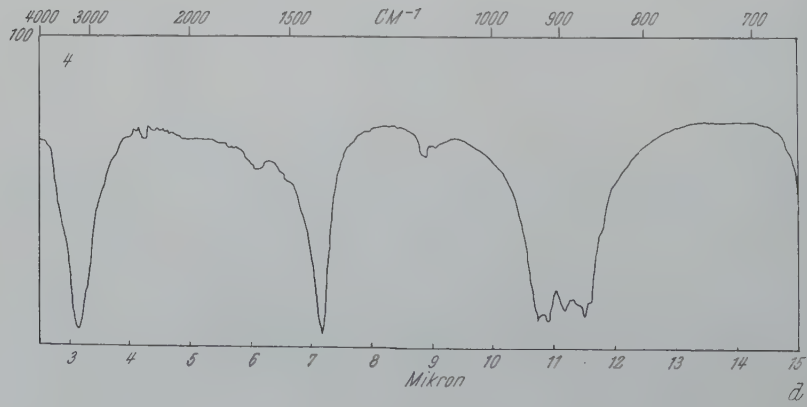


Abb. 2 d

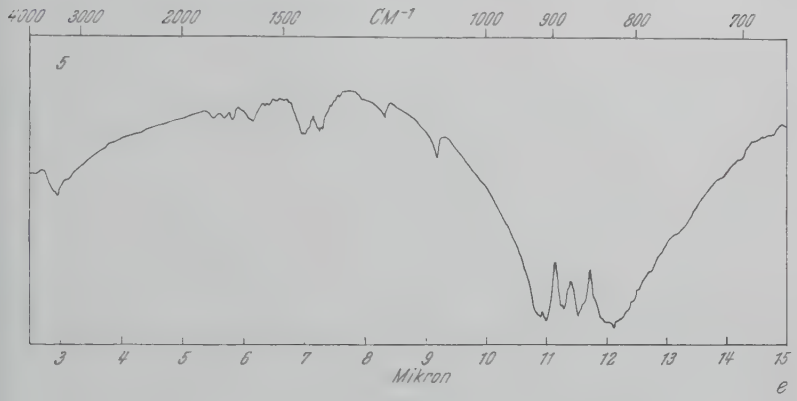


Abb. 2 e

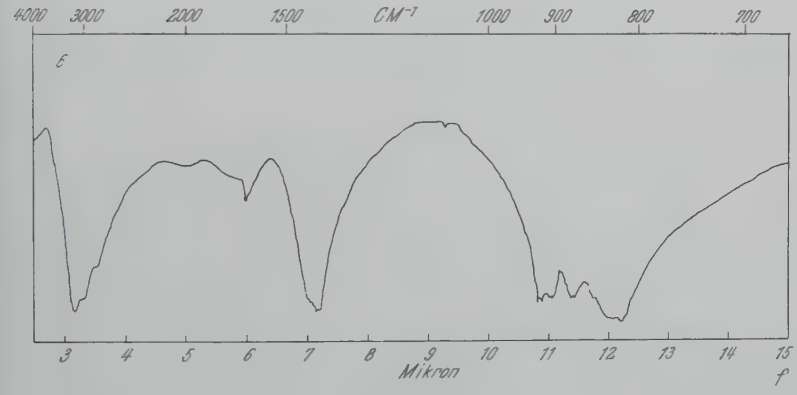


Abb. 2 f

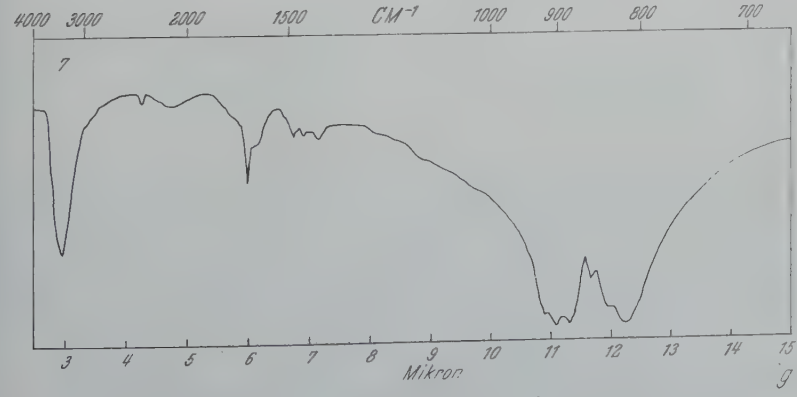


Abb. 2 g

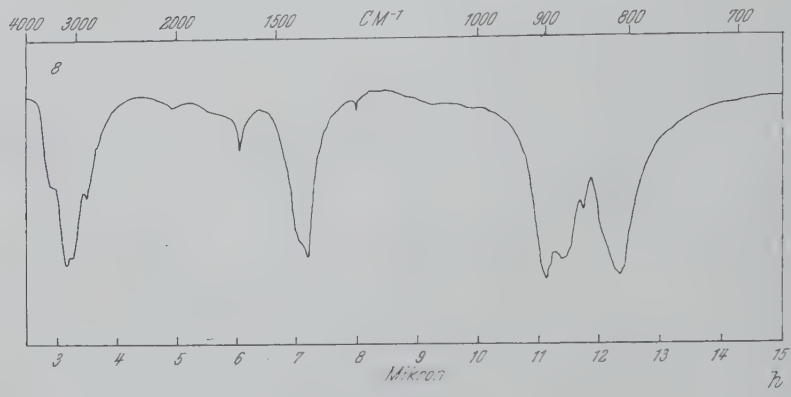


Abb. 2 h

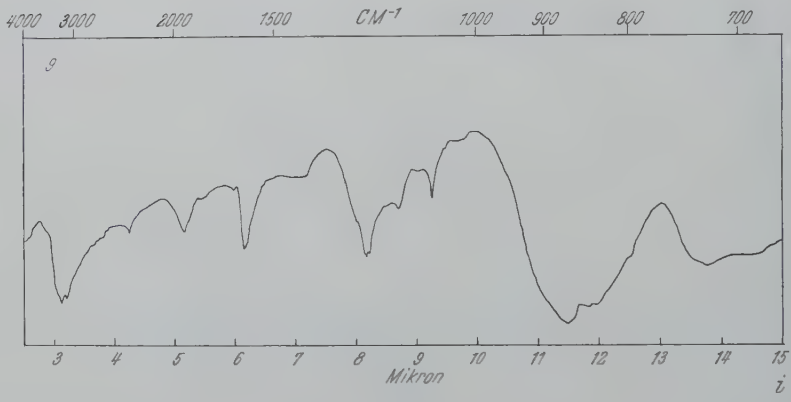


Abb. 2 i

Abb. 2. Infrarot-Aufnahmen

a: K-Selenat, K_2SeO_4
b: NH_4-Selenat, $(NH_4)_2SeO_4$
c: K-Amidoselenat, $KSeO_3 \cdot NH_2$
d: NH_4-Amidoselenat, $NH_4SeO_3 \cdot NH_2$
e: K-Triselenimid, $(KNSeO_2)_3$
f: NH_4-Triselenimid, $(NH_4NSeO_2)_3$
g: K-Diimido-triselenat, $K_4(SeO_3NSeO_2NSeO_3)$
h: NH_4-Diimido-triselenat, $(NH_4)_4(SeO_3NSeO_2NSeO_3)$
i: Ag-Diamminselenat, $[Ag(NH_3)_2]_2SeO_4$

Die Spektren von Kalium- und Ammoniumselenat bringen wir deshalb, weil *Miller* und *Wilkins*[4] bei ihrer Publikation eine Verwechslung ihres K_2SeO_4-Spektrums mit dem einer anderen Substanz unterlaufen sein muß, während das von ihnen verwendete $(NH_4)_2SeO_4$ anscheinend Hydrogenselenat enthielt.

Sämtliche Verbindungen mit einer Selen-Stickstoff-Bindung zeigen neben der Selen-Sauerstoff-Absorptionsbande eine oder mehrere weitere starke Banden, die sicherlich dieser Se-N-Gruppierung zuzuordnen sind.

---

[4] *F. A. Miller* und *C. H. Wilkins*, Analyt. Chem. **24**, 1253 (1952).

12. Debye-Scherrer-Aufnahmen

In Abb. 3 sind die Hauptlinien der Pulverdiagramme von Salzen des Triselenimides, der Diimido-Triselensäure sowie des Silber-diamminselenates mit $d/2$ als Abstand der Linien vom Strahlungsmittelpunkt in mm und ihrer relativen Intensität graphisch dargestellt.

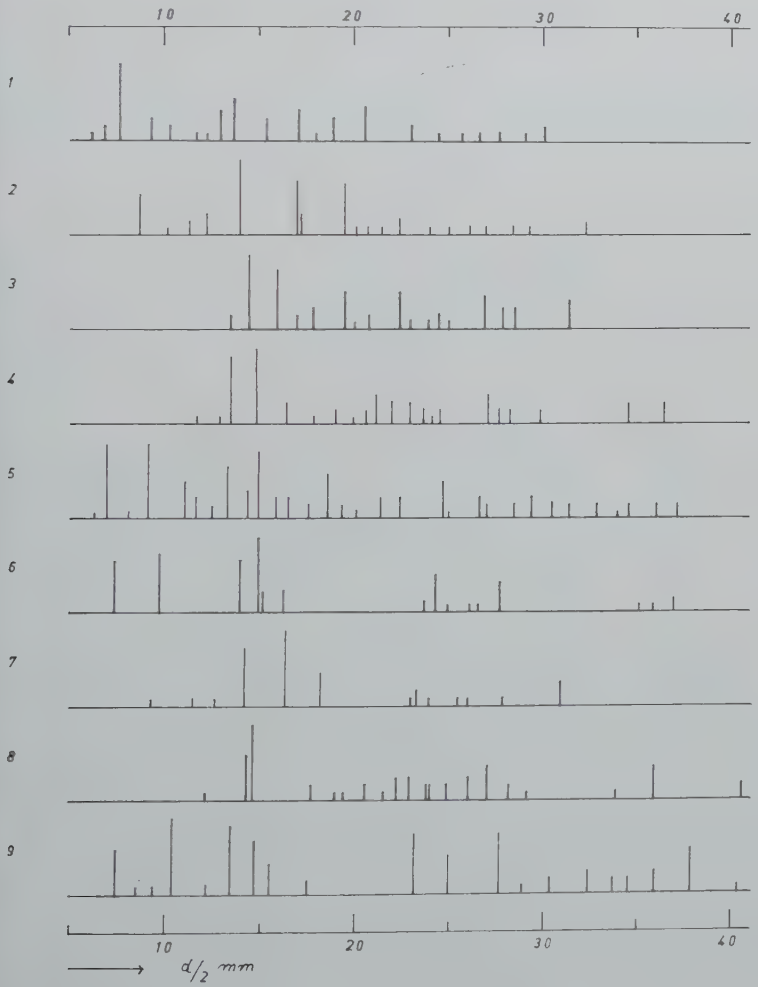


Abb. 3. *Debye-Scherrer*-Aufnahmen:
Aufnahmebedingungen: Cu-Strahlung, ungefiltert, Kameradurchmesser 57,3 mm, 0,2 mm *Mark*-röhrchen, 40 kV, 17 mA

1	NH_4-Triselenimid	45 Min.	6	K-Diimido-triselenat	45 Min.
2	K-Triselenimid	45 Min.	7	Ag-Diimido-triselenat	75 Min.
3	Ag-Triselenimid	75 Min.	8	Tl-Diimido-triselenat	90 Min.
4	Tl-Triselenimid	90 Min.	9	Ag-Diaminselenat	75 Min.
5	NH_4-Diimido-triselenat	45 Min.			

Chloridionenübergänge in Phenylphosphoroxychlorid, 4. Mitt.:[1]

Spektrophotometrische Untersuchungen an Lösungen von Triphenylchlormethan

Von

M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masaguer*

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 16. März 1961)

$ZnCl_2$, BCl_3, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SbCl_5$ und wahrscheinlich auch $HgCl_2$, $SbCl_3$ und PCl_5 reagieren in Phenylphosphoroxychlorid mit Triphenylchlormethan im Verhältnis 1 : 1. Es handelt sich dabei um Ionisationsgleichgewichte der Form

$$Ph_3CCl + MeCl_n \rightleftarrows [Ph_3C]^+[MeCl_{n+1}]^-.$$

Eine Dissoziation der Ionenpaare tritt in vergleichbarem Umfang nicht auf. Die Akzeptorstärken gegenüber Chloridionen nehmen in $PhPOCl_2$ in der Reihenfolge $FeCl_3 > SbCl_5 > SnCl_4 > BCl_3 > ZnCl_2 \sim TiCl_4 > AlCl_3 \sim HgCl_2 > SbCl_3 > PCl_5$ ab.

Bei den bisherigen Untersuchungen in Phenylphosphoroxychlorid wurde eine Anzahl nicht-polarer Chloride auf ihre Eigenschaften als Chloridionen-akzeptoren durch konduktometrische und potentiometrische Titrationen mit Tetraäthylammoniumchlorid untersucht[2]. Dabei wurde die Bildung von Chlorometallaten beobachtet und die Anzahl der übergehenden Chloridionen sowie die relative Reihung der Akzeptorstärken der Chloride bestimmt. Ähnlich wie zur Untersuchung der Donorstärken der Chloridionendonoren wurde nun die spektrophotometrische Methode

* Dozent für Anorganische Chemie an der Universidad de Santiago de Compostela, Spanien.

[1] 3. Mitt.: *M. Baaz, V. Gutmann* und *T. S. West*, Mh. Chem. **92**, 164 (1961).

[2] *M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat* und *T. S. West*, Mh. Chem. **92**, 150 (1961).

herangezogen[3], wobei Triphenylchlormethan als Chloridionendonor verwendet wurde.

Undissoziiertes Triphenylchlormethan absorbiert nur im UV; erst wenn die kovalente C—Cl-Bindung unter dem Einfluß eines ionisierenden Lösungsmittels oder eines Chloridionenakzeptors ionisiert wird, tritt eine Bande zwischen 360 und 500 mμ auf, die mit der Absorption des Ph_3COH in konz. Schwefelsäure identisch ist und daher dem $[Ph_3C]^+$-Ion zuzuschreiben ist. Diese Tatsache wurde schon früher sowohl zum Nachweis der Ionisationsfähigkeit von Lösungsmitteln[4–6] als auch zum Vergleich der Akzeptorstärken von Chloriden verwendet[7–9]. Da die Lösung des Ph_3CCl in $PhPOCl_2$ farblos ist, gibt die bei Akzeptorzugabe auftretende Gelbfärbung die Lage des Ionisationsgleichgewichtes mit dem Akzeptor an.

Die Reinigung des $PhPOCl_2$ wurde schon beschrieben[3]. Ph_3CCl wurde mehrfach aus einer Lösung von Benzol und wenig Acetylchlorid durch Fällen mit Petroläther umkristallisiert. Rein weiße Kristalle, Schmelzpunkt 112°. Die Chloride wurden wie früher beschrieben verwendet.

Zur Messung wurden die zuerst hergestellten Ausgangslösungen von etwa 10^{-3} oder 10^{-2} Mol l nach der Methode der kontinuierlichen Variation gemischt[10, 11] und meist bei 8 verschiedenen Wellenlängen zwischen 360 und 480 mμ mit einem Beckman DU-Photometer bei 20° gemessen. Die farblosen Metallchloridlösungen wurden mit Ph_3CCl gegen reines $PhPOCl_2$ als Standard, die des $TiCl_4$ und $SbCl_5$ gegen jeweils gleichkonzentrierte Lösungen ohne Ph_3CCl gemessen. Das war möglich, weil einerseits $TiCl_4$- und $SbCl_5$-Spektren beim Übergang in die Chlorokomplexe sich nicht wesentlich ändern, andererseits der Bildungsgrad α erwartungsgemäß eine Größenordnung von Prozenten nicht überstieg. Nur beim $FeCl_3$ wurde sowohl eine reine Eisenchloridlösung als Standard als auch gegen eine $PhPOCl_2$-Lösung als Standard gemessen, wobei im letzteren Fall die Eigenextinktion des $FeCl_3$ abgezogen wurde. Beide Versuche zeigten dieselben Ergebnisse.

1. Qualitativer Nachweis des Triphenylcarbonium-Ions

Die Lösungen aller untersuchten Metallchloride wurden durch Zusatz von Ph_3CCl gelb gefärbt. Das Spektrum des $[Ph_3C]^+$-Ions ist durch

---

[3] *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, Mh. Chem. **92**, 135 (1961).

[4] *A. Bentley, A. G. Evans* und *J. Halpern*, Trans. Faraday Soc. **47**, 74 (1951).

[5] *A. G. Evans, A. Price* und *J. H. Thomas*, Trans. Faraday Soc. **50**, 568 (1954).

[6] *Y. Pocker*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 240.

[7] *J. W. Bayles, A. G. Evans* und *J. R. Jones*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 206.

[8] *J. W. Bayles, A. G. Evans* und *J. R. Jones*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 1020.

[9] *J. L. Cotter* und *A. G. Evans*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 2988.

[10] *P. Job*, Ann. Chim. [10] **9**, 113 (1928).

[11] *W. C. Vosburgh* und *G. R. Cooper*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 437 (1941).

Messungen von Triphenylcarbinol in 98proz. H_2SO_4[4,12] und durch Messungen von Ph_3CCl in Nitromethan bekannt[12]. Es besitzt eine Bande zwischen 360 und 500 mμ mit einem Doppelmaximum bei 430 und 410 mμ

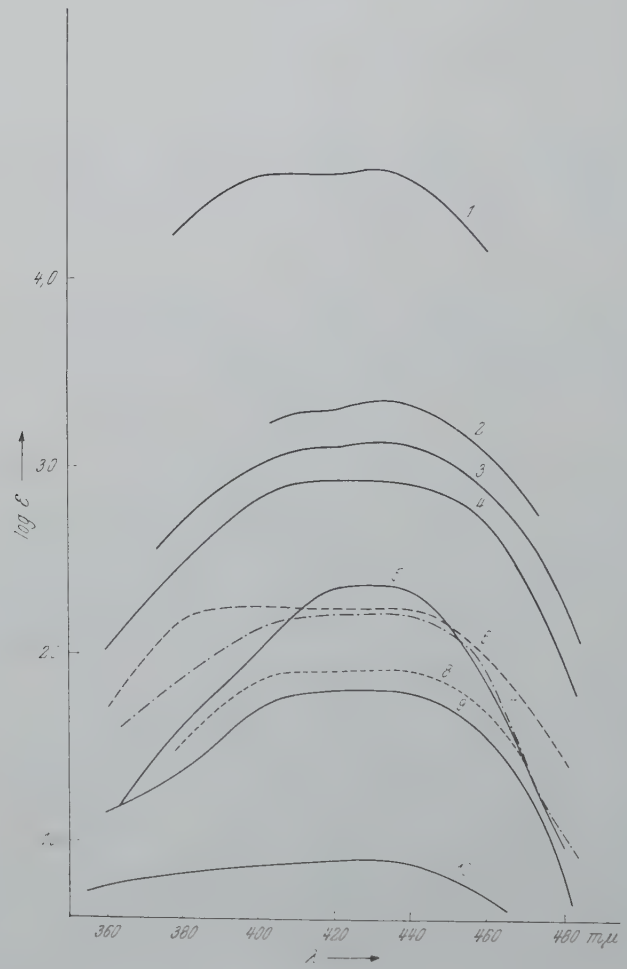


Abb. 1. Spektren verschiedener Metallchloridlösungen mit Ph_3CCl in $PhPOCl_2$. Zum Vergleich die Kurve des Ph_3COH in 98proz. H_2SO_4 (1)

(2) $FeCl_3$	(7) $ZnCl_2$
(3) $SbCl_5$	(8) $HgCl_2$
(4) $SnCl_4$	(9) $AlCl_3$
(5) BCl_3	(10) $SbCl_3$
(6) $TiCl_4$	

[12] *J. W. Bayles, J. L. Cotter* und *A. G. Evans*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 3104.

und dazwischen einem flachen Minimum bei 420 mμ. Das Maximum bei 430 mμ ist etwas höher als das bei 410 mμ.

In Abb. 1 sind neben der Standardkurve des Triphenylcarbinols in Schwefelsäure auch die Bandenspitzen des Triphenylchlormethans in verschiedenen Chloridlösungen in $PhPOCl_2$ bei Konzentrationen von etwa 10^{-3} und einem Molverhältnis $Ph_3CCl:MeCl_n = 1:1$ eingetragen. Die Bande liegt an der erwarteten Stelle: statt des Doppelmaximums findet sich jedoch nur ein flaches verschmiertes einfaches Maximum; meist liegt die maximale Extinktion bei 430 mμ. Die Banden von $FeCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ und $HgCl_2$ sowie $AlCl_3$ zeigen weitgehende Übereinstimmung mit der Form des Spektrums des $[Ph_3C]^+$-Ions; beim BCl_3 ist die Bande wesentlich schmäler, beim $TiCl_4$ und $SbCl_5$ breiter als erwartet. Die Abweichung ist beim $TiCl_4$ möglicherweise auf Schwierigkeiten bei der Messung gegen einen gleich absorbierenden Standard zurückzuführen. Beim $SbCl_3$ könnten die geringen Effekte für das Verschwimmen der Kurve verantwortlich sein.

Übereinstimmend folgt aus den Spektren, daß Ph_3CCl in $PhPOCl_2$ bei Gegenwart von Metallchloriden in wechselnden Mengen als $[Ph_3C]^+$-Ion vorliegt. Da Ph_3CCl in $PhPOCl_2$ selbst farblos ist, also durch das Lösungsmittel selbst nicht ionisiert wird, muß die Ionisation durch den Akzeptor erfolgt sein. Es hat also jeweils ein Chloridionenübergang von Ph_3CCl zum Metallchlorid unter Bildung von $[Ph_3C]^+[MeCl_{n+1}]^-$ stattgefunden.

2. Reaktionsverhältnis

Da die Ausgangsprodukte Ph_3CCl und $MeCl_n$ im Sichtbaren selbst nicht absorbieren oder deren Absorption bei der Messung bereits eliminiert wurde, zeigt die E-x-Kurve (x = Molenbruch des Metallchlorids im pseudobinären System, Ph_3CCl—$MeCl_n$) direkt das Reaktionsverhältnis an. Dieses wurde bei den untersuchten Chloriden bei $x = 0{,}5$, d. h. einem Reaktionsverhältnis von 1:1 gefunden (Abb. 2).

Nach den Ergebnissen von früher durchgeführten konduktometrischen[1] und potentiometrischen Titrationen[2] nehmen $SbCl_5$, BCl_3, $AlCl_3$ und $FeCl_3$ von Tetraäthylammoniumchlorid je 1 Chloridion unter Bildung der entsprechenden Hexa- bzw. Tetrachlormetallate auf: $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $ZnCl_2$ nehmen bei entsprechendem Angebot zwei Chloridionen unter Bildung von Koordinationsformen mit geraden Koordinationszahlen auf, nämlich $[TiCl_6]^{--}$, $[SnCl_6]^{--}$ und $[ZnCl_4]^{--}$. Letztere werden mit Ph_3CCl nicht gebildet. Die Kurven sind streng symmetrisch und zeigen eine Reaktion im Molverhältnis 1:1 und nicht im Molverhältnis 2:1. Auch bei $HgCl_2$, $SbCl_3$ und PCl_5 ist ein Reaktionsverhältnis von 1:1 der qualitativ beobachteten Reaktion anzunehmen.

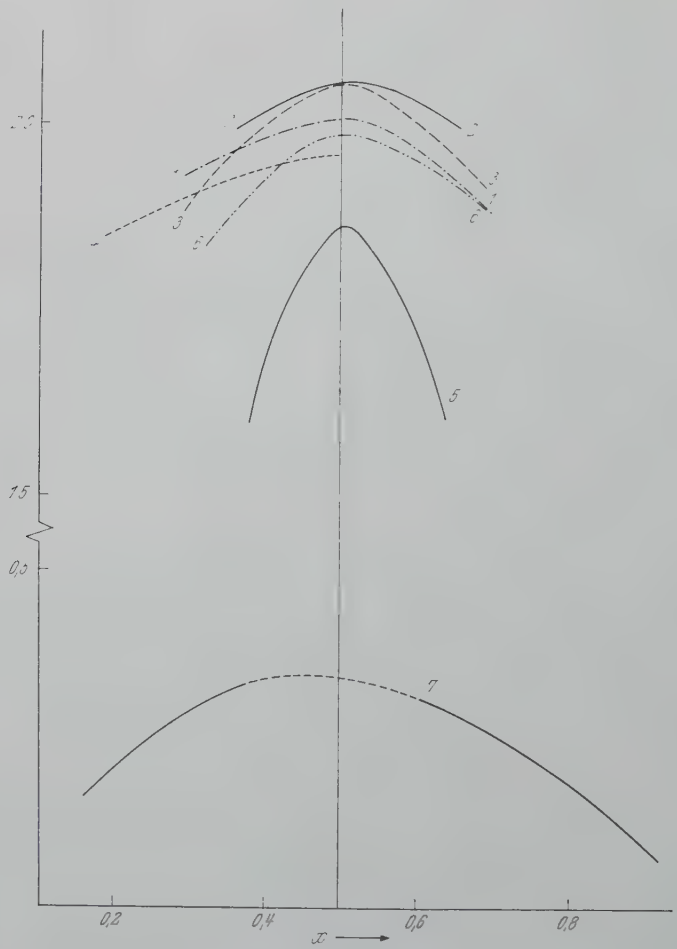


Abb. 2. Feststellung des Reaktionsverhältnisses zwischen Ph_3CCl und den Metallchloriden nach der Methode der kontinuierlichen Variation

(1) $FeCl_3$
(2) $SbCl_5$
(3) $SnCl_4$
(4) BCl_3
(5) $TiCl_4$
(6) $ZnCl_2$
(7) $AlCl_3$

3. Natur des Gleichgewichtes

Am wahrscheinlichsten ist ein Ionisationsgleichgewicht der Form

$$Ph_3CCl + MeCl_n \rightleftharpoons [Ph_3C]^+[MeCl_{n+1}]^- . \qquad (1)$$

Simultan dazu ist mit einer *Bjerrum*schen Dissoziation des Ionenpaares und, zumindest bei einigen Chloriden, auch mit einer Assoziation der

Chloride zu größeren polymeren Einheiten zu rechnen. Für die Bildungskonstante

$$K = \frac{c_{[Ph_3C]^+} \cdot c_{[MeCl_{n+1}]^-}}{c_{Ph_3CCl} \cdot c_{MeCl_n}}$$

folgt unter Einsetzen des der Messung zugänglichen ε mit

$$\varepsilon = \frac{E}{c_{Ph_3CCl}} \qquad \alpha = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 - \varepsilon} = K \left(c_{MeCl_n} - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_{Ph_3CCl} \right).$$

Dabei ist ε_0 den Messungen von Triphenylcarbinol in 98proz. H_2SO_4 entnommen; auf Grund kryoskopischer Messungen von *Hantzsch* liegt dort das Carbinol quantitativ als $[Ph_3C]^+$-Ion vor[13]. Trägt man $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 - \varepsilon}$ gegen $c_{MeCl_n} - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot c_{Ph_3CCl}$ auf, so sollten sich im Falle der Gültigkeit von Gleichung (1) Gerade mit der Steigung K ergeben.

In Abb. 3 sind diese Kurven für die Maximumwellenlängen 430 mμ eingezeichnet. Die Linearität ist bei den meisten Chloriden zufriedenstellend. Bei BCl_3 und $SnCl_4$ ist allerdings bei höheren Konzentrationen eine Abnahme der Steigungen zu entnehmen, was auf Dissoziation hindeutet. Bei den anderen Chloriden ist eine mit dem Umfang der Ionisation vergleichbare Dissoziation des Ionenpaares $[Ph_3C]^+[MeCl_{n+1}]^-$ nicht feststellbar, was um so bemerkenswerter ist, als in $PhPOCl_2$ mit einer Dielektrizitätskonstante von 26 Tetraäthylammoniumchlorid eine *Bjerrum*sche Konstante von 10^{-2} besitzt. Möglicherweise handelt es sich bei der ionisierten Form des Triphenylchlormethans in Gegenwart der Metallchloride um kein Ionenpaar im *Bjerrum*schen Sinn, sondern um eine Koordinationsverbindung

$$Ph_3C—Cl—MeCl_n$$

mit nicht völlig ionisierter C—Cl-Bindung. Auch eine Wechselwirkung der π-Elektronen der aromatischen Ringe mit den *d*-Niveaus der Metalle wäre denkbar. Das würde auch die sterische Behinderung der 6- bzw. 4-Cl-Koordination beim $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $ZnCl_2$ besser als im Fall elektrostatischer Bindung erklären, allerdings sind dabei infolge der flachen Gestalt der $[Ph_3C]^+$-Ionen anomale Deformationseffekte zu erwarten.

4. Umfang der Chloridionenübergänge

Aus den Werten E_{max} (Abb. 1), den Werten $\log \varepsilon_{max}$ (Abb. 2), den Steigungen der Geraden in Abb. 3 und den daraus berechneten Ioni-

[13] *A. Hantzsch*, Z. physik. Chem. **61**, 257 (1908).

sationskonstanten folgt übereinstimmend die Reihung von Akzeptorstärken gegenüber Chloridionen in $PhPOCl_2$: $FeCl_3 > SbCl_5 > SnCl_4 > BCl_3 > ZnCl_2 \sim TiCl_4 > AlCl_3 \sim HgCl_2 > SbCl_3 > PCl_5$.

Ein Vergleich mit der früher potentiometrisch gewonnenen Reihe[2] $FeCl_3 > SbCl_5 \gg SnCl_4 > BCl_3 \gg HgCl_2 \gg PCl_5 \gg TiCl_4 \gg AlCl_3$

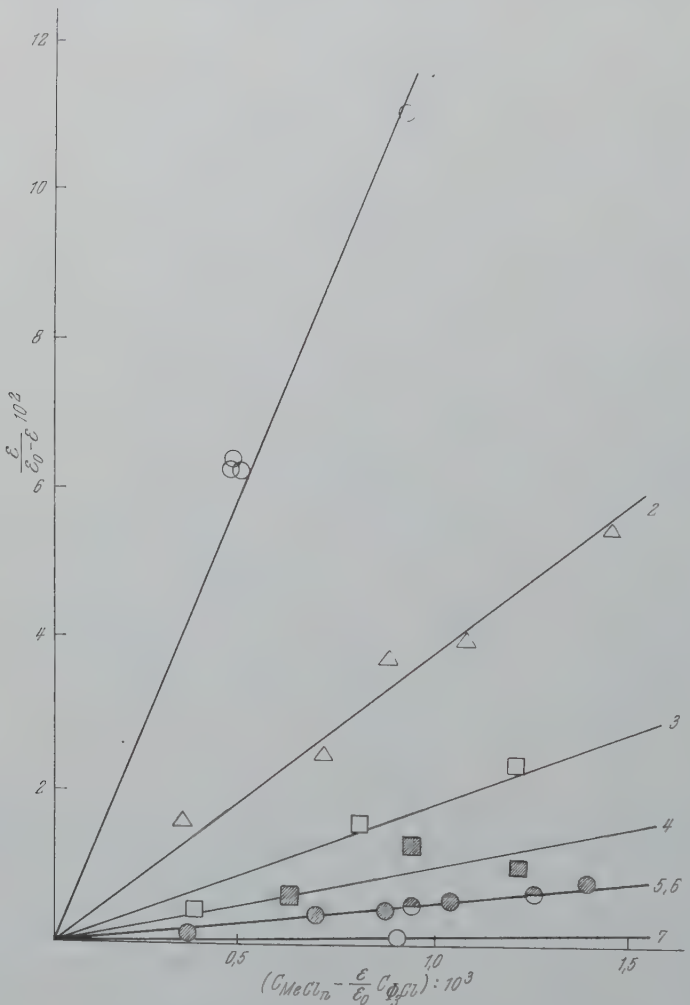


Abb. 3. Gerade $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 - \varepsilon} + K\left(c_{MeCl_n} - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_{Ph_3CCl}\right)$ zur Feststellung der Gültigkeit des einfachen Ionisationsgleichgewichtes $Ph_3CCl + MeCl_n \rightleftarrows [Ph_3C]^+ + [MeCl_n + 1]^-$

(1) $FeCl_3$
(2) $SbCl_5$
(3) $SnCl_4$
(4) BCl_3
(5) $TiCl_4$
(6) $ZnCl_2$
(7) $AlCl_3$

Tabelle 1. Molare Extinktionen ε und Bildungsgrade α bei $c \sim 10^{-3}$ bzw. 10^{-2} und dem Molverhältnis $MeCl_n:Ph_3CCl = 1:1$ sowie die aus der Gesamtheit der Meßpunkte gemittelten Konstante der Reaktionen $Ph_3CCl + MeCl_n \rightleftarrows [Ph_3C]^+[MeCl_{n+1}]^-$ als Maß für die Stärke der Chloride als Chloridionenakzeptoren

Chlorid	$c \cdot 10^3$	$\varepsilon \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^3$	K
$FeCl_3$	0,5	0,14	59,0	130
$SbCl_5$	1,0	1,30	36,0	39,4
$SnCl_4$	1,1	0,83	23	15,5
BCl_3	0,97	0,46	13	10,8
$TiCl_4$	1,0	0,18	5,0	5,3
$ZnCl_2$	0,9	0,16	4,7	5,3
$HgCl_2$	9,2	0,083	2,3	0,23
$AlCl_3$	9,2	0,063	1,75	0,19
$SbCl_3$	9,2		0,21	0,024
PCl_5	15,0			0,003

$> ZnCl_2$ zeigt in großen Zügen Übereinstimmung[2]. Fest steht die Reihung $FeCl_3 > SbCl_5 > SnCl_4 > BCl_3 > TiCl_4 > AlCl_3 > SbCl_3$. Die Differenzen beziehen sich auf die Stellungen von $TiCl_4$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$ und PCl_5. Die beiden ersteren sind nach der photometrischen Titration mit Ph_3CCl, die beiden letzteren nach der potentiometrischen Titration mit Et_4NCl die stärkeren Akzeptoren. Bemerkenswert ist, daß die sonst zweifach addierenden Akzeptoren $TiCl_4$ und $ZnCl_2$ bei den mit Ph_3CCl nur einfach erfolgenden Reaktionen als relativ stärkere Akzeptoren auftreten als die in beiden Fällen einfach koordinierenden Donoren $HgCl_2$ und PCl_5. Auch $SnCl_4$ verhält sich im Vergleich zu $SbCl_5$ und BCl_3 gegenüber Ph_3CCl als relativ starker Akzeptor.

Wir danken der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen, den Victor Chemical Works, Chicago Heights/Ill., USA, für die Überlassung des Lösungsmittels und Herrn Prof. *F. Kuffner* für die Überlassung des Triphenylchlormethans.

Das Verhalten von Triphenylchlormethan gegenüber Akzeptorchloriden in Phosphoroxychlorid und Tributylphosphat

Von

M. Baaz, V. Gutmann und **J. R. Masaguer***

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. März 1961)

In $POCl_3$ reagiert Ph_3CCl mit den Akzeptoren $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, BCl_3, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ und wahrscheinlich auch mit $HgCl_2$, $SbCl_3$ und PCl_5 im Verhältnis 1:1 unter Bildung von Ionenverbindungen des Typs $[Ph_3C]^+(MeCl_{n+1})^-$. Die Akzeptorstärken nehmen in der Reihenfolge $FeCl_3 > SbCl_5 \sim BCl_3 \sim SnCl_4 \geq TiCl_4 > AlCl_3 > ZnCl_2 > HgCl_2 > SbCl_3 > PCl_5$ ab. In Bu_3PO_4 konnte mit den entsprechenden Metallchloriden keine Ionisation des Ph_3CCl nachgewiesen werden. Die Ergebnisse werden mit denen in $PhPOCl_2$ verglichen und der Einfluß des Lösungsmittels diskutiert.

Analog zu den Untersuchungen in Phenylphosphoroxychlorid[1] werden Reaktionen von Ph_3CCl mit einigen Akzeptorchloriden in Phosphoroxychlorid und Tributylphosphat beschrieben und aus dem Vergleich von Akzeptorstärken in $POCl_3$, $PhPOCl_2$ und Bu_3PO_4 Aussagen über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Chloridionenakzeptorstärken gewonnen.

Bu_3PO_4 wurde mit 4proz. NaOH und 4proz. alkalischer $KMnO_4$-Lösung geschüttelt und nach dem Dekantieren destilliert. $Sdp._{10}$: 155—160° C. Die Reinigung von $POCl_3$, Ph_3CCl und der anderen Chloride sowie die Durchführung der Messungen wurde an anderer Stelle beschrieben[1].

I. Lösungen in Phosphoroxychlorid

Nachweis des Carboniumions $[Ph_3C]^+$: In $POCl_3$ sind Lösungen des Ph_3CCl farblos. Bei Zusatz von Metallchloriden entstehen gelbe Lösungen.

* Dozent für Anorganische Chemie an der Universidad de Santiago de Compostela, Spanien.

[1] *M. Baaz, V. Gutmann* und *J. R. Masaguer*, Mh. Chem. **92**, 582 (1961).

In Abb. 1 sind die Spektren der Lösungen im Verhältnis 1:1 und von Ph_3CCl in H_2SO_4[2,3] als Standard für das Triphenylcarboniumion eingezeichnet. Die Kurven besitzen alle ein flaches Maximum zwischen 400 und 440 mμ, das wahrscheinlich als das unaufgelöste seichte Doppelmaximum

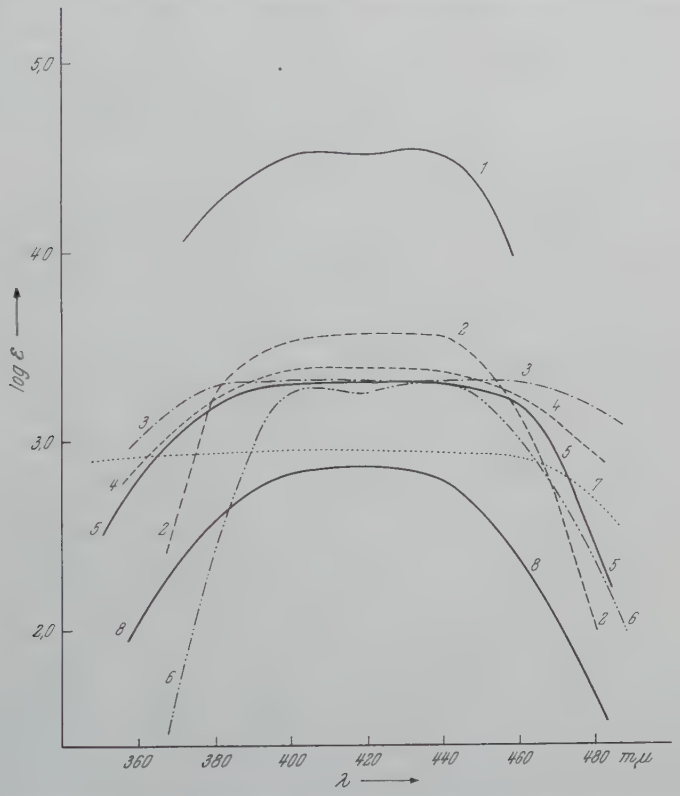


Abb. 1. Spektren von Ph_3CCl (im sichtbaren Gebiet) in $PhPOCl_2$ in Gegenwart von Akzeptorchloriden. Zum Vergleich die Kurve des Ph_3COH in H_2SO_4 (1)

(2) $FeCl_3$ (6) $TiCl_4$
(3) $SbCl_5$ (7) $AlCl_3$
(4) BCl_3 (8) $ZnCl_2$
(5) $SnCl_4$

(410 und 430 mμ) des $[Ph_3C]^+$-Ions anzusehen ist. Auch die Lage der Bandenflanken stimmt bei $ZnCl_2$, $SnCl_4$, BCl_3 und $FeCl_3$ gut überein. Die Bande bei $TiCl_4$ ist etwas schmäler, die bei $SbCl_5$ etwas und die bei $AlCl_3$ als Akzeptor stark verbreitert. In allen Fällen handelt es sich um $[Ph_3C]^+$-Ionen, obwohl ein Einfluß der Reaktionspartner auf das Spektrum feststellbar ist, ohne die Bande oder deren Maximum zu verschieben.

[2] *A. Bentley, A. G. Evans* und *J. Halpern*, Trans. Farad. Soc. **47**, 711 (1951).

[3] *J. W. Bayles, J. L. Cotter* und *A. G. Evans*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 3104.

Reaktionsverhältnis: Die Anwendung der Methode der kontinuierlichen Variation[4,5] zeigt bei $ZnCl_2$, $TiCl_4$ und $AlCl_3$ scharfe und auch einigermaßen symmetrische Maxima bei $x = 0{,}5$. $SbCl_5$ hat ein flaches Maximum bei $x = 0{,}5$. $HgCl_2$, $SbCl_3$ und PCl_5 wurden nicht in Abhängigkeit von x gemessen. In $POCl_3$ reagiert Ph_3CCl auch mit sonst zweifach koordinierenden Akzeptoren wie $ZnCl_2$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ im Verhältnis 1:1.

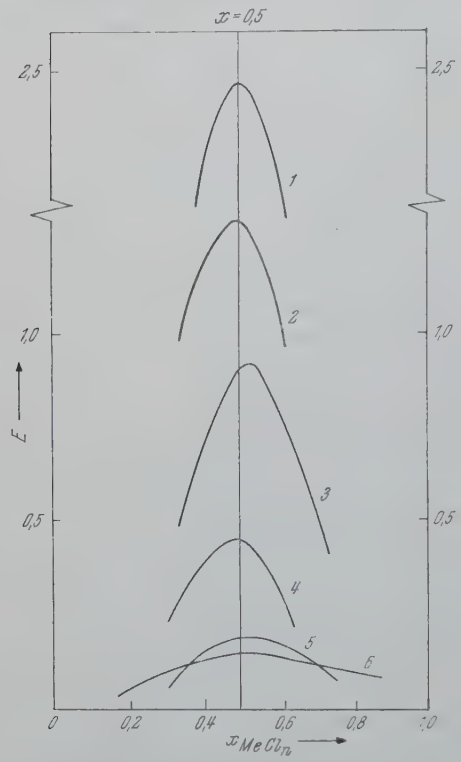


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion vom Molenbruch im pseudobinären System Ph_3CCl—$MeCl_n$.

Die Lage der Maxima hinsichtlich x gibt das Reaktionsverhältnis an

(1)	$FeCl_3$	(5)	$TiCl_4$
(2)	$SbCl_5$	(6)	$AlCl_3$
(3)	$SnCl_4$	(7)	$ZnCl_2$
(4)	BCl_3		

Natur des Gleichgewichtes: Eine Analyse der Werte für ε bzw. α, ähnlich wie sie in $PhPOCl_2$ durchgeführt wurde[1], zeigt, daß mit Ausnahme der Reaktion mit $ZnCl_2$ eine einfache Form des Ionisationsgleichgewichtes

$$Ph_3CCl + MeCl_n \rightleftharpoons [Ph_3C]^+[MeCl_{n+1}]^-$$

nicht vorliegt. Wahrscheinlich ist die Stärke der Assoziation der Metallchloride in $POCl_3$ dafür verantwortlich.

Umfang der Reaktionen: Tab. 1 enthält die Maxima der Extinktionskurven von Lösungen, die Ph_3CCl mit den Metallchloriden im Verhältnis 1:1 bei $c \sim 10^{-3}$ enthalten; ebenso die daraus berechneten ε-Werte und die Bildungsgrade α. Die Ergebnisse in Abb. 1 und 2 können ebenfalls für die Feststellung der Reihung der Akzeptorstärken herangezogen werden. Beim Maximum der Bande bei 430 mμ ist die Extinktion der BCl_3-Lösung größer als die der $SbCl_5$-Lösung, nicht aber an den Flanken der Banden, wo wegen Verbreiterung die Extinktion beim $SbCl_5$ größer ist als beim BCl_3. Der Unterschied zwischen den beiden Akzeptoren ist aber sehr gering.

[4] *P. Job*, Ann. Chim. [10] **9**, 113 (1928).
[5] *W. C. Vosburgh* und *G. R. Cooper*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 437 (1941).

Allgemein sind die Akzeptorstärken in $POCl_3$ stark nivelliert. Sie nehmen in der Reihe $FeCl_3 > SbCl_5 \sim BCl_3 \sim SnCl_4 > TiCl_4 > AlCl_3 > ZnCl_2 > HgCl_2 > SbCl_3 > PCl_5$ ab. Dagegen zeigen die potentiometrischen Untersuchungen[6,7] die Reihung $FeCl_3 > SbCl_5 > BCl_3 > SnCl_4 > AlCl_3 > TiCl_4 > HgCl_2 > ZnCl_2 > PCl_5$. Übereinstimmung herrscht also hinsichtlich der Reihenfolge $FeCl_3 > (SbCl_5, BCl_3) > SnCl_4 > (AlCl_3, TiCl_4) > (HgCl_2, ZnCl_2) > SbCl_3 > PCl_5$. Unstimmigkeiten liegen hinsichtlich der Reihenfolge der Paare $SbCl_5$ — BCl_3, $AlCl_3$ — $TiCl_4$ und $HgCl_2$ — $ZnCl_2$ vor. Es fällt auf, daß $ZnCl_2$ und $TiCl_4$ gegenüber Ph_3CCl stärkere Akzeptoren sind als gegenüber Et_4NCl, mit ersterem nur ein Chloridion, mit letzterem jedoch zwei Chloridionen koordinieren. Auch $SnCl_4$ ist gegenüber Ph_3CCl als Akzeptor dem BCl_3 und $SbCl_3$ ebenbürtig, während es bei potentiometrischen Titrationen mit Et_4NCl als wesentlich schwächerer Chloridionenakzeptor erscheint. Ähnliche Effekte wurden in Lösungen von $PhPOCl_2$ festgestellt[1].

Tab. 1. Molare Extinktion und Bildungsgrade $\alpha = \frac{c_{[Ph_3C]^+}}{c_{Ph_3CCl} + c_{[Ph_3C]^+}}$ bei $c \sim 10^{-2}$ bzw. 10^{-3} Mol/l und $Ph_3CCl : MeCl_n = 1 : 1$ sowie die aus den Meßpunkten gemittelten scheinbaren Bildungskonstanten K

Chlorid	$10^3 \cdot c$	ε	α	K
$FeCl_3$	0,46	$3{,}9 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-1}$	290
$SbCl_5$	0,90	$2{,}20 \cdot 10^{-3}$	$6{,}1 \cdot 10^{-2}$	110
BCl_3	0,82	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	$7{,}0 \cdot 10^{-2}$	100
$SnCl_4$	0,90	$2{,}15 \cdot 10^{-3}$	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	85
$TiCl_4$	0,89	—	—	~ 16
$AlCl_3$	2,10	$9{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7 \cdot 10^{-2}$	14
$ZnCl_2$	0,93	$7{,}23 \cdot 10^{-2}$	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	12,3
$HgCl_2$				$\sim 10^{-2}$
$SbCl_3$				$\sim 10^{-2}$
PCl_5				$< 10^{-3}$

II. Lösungen in Tributylphosphat

$HgCl_2$, $ZnCl_2$, BCl_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $SbCl_5$ und PCl_5 wurden in Tributylphosphat mit Triphenylchlormethan untersucht. $AlCl_3$ ist weitgehend unlöslich, die anderen zeigen auch bei Konzentrationen von 10^{-2} bis

[6] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1947); Mh. Chem. **89**, 724 (1958); — *M. Baaz*, *V. Gutmann* und *L. Hübner*, Mh. Chem. **91**, 694, (1960); — *M. Baaz*, *V. Gutmann*, *L. Hübner*, *F. Mairinger* und *T. S. West*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[7] Unveröffentlicht.

10^{-1} mol/l mit Ph_3CCl keine Farbänderung gegenüber den Lösungen, die die Chloride allein enthalten. Die Ionisationsgrade können nur kleiner als 10^{-4} bis 10^{-5} sein. Demnach erfolgen in Tributylphosphat keine Chloridionenübergänge zwischen Triphenylchlormethan und den Metallchloriden.

Tab. 2. Versuche mit Triphenylchlormethan und Metallchloriden in Tributylphosphat

Chlorid	Konzentrationen	Farbeffekt
$ZnCl_2$	$1 \cdot 10^{-3}$, $1{,}1 \cdot 10^{-2}$	keine Gelbfärbung
$HgCl_2$	$1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-2}$	keine Gelbfärbung
BCl_3	$1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-1}$	keine Gelbfärbung
$AlCl_3$	weder in Gegenwart noch in Abwesenheit von Ph_3CCl löslich	keine Gelbfärbung
$FeCl_3$	$1 \cdot 10^{-2}$	dasselbe Spektrum wie in Abwesenheit von Ph_3CCl
$SbCl_3$	$1 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-2}$	keine Gelbfärbung
$TiCl_4$	$1 \cdot 10^{-2}$	dasselbe Spektrum wie in Abwesenheit von Ph_3CCl
$SnCl_4$	$1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-1}$	keine Gelbfärbung
PCl_5	$1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-1}$	keine Gelbfärbung
$SbCl_5$	$1 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-1}$	Extinktion wie in Abwesenheit von Ph_3CCl

III. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Funktion der Chloride als Chloridionenakzeptoren

1. In qualitativer Hinsicht ist ein Einfluß des Lösungsmittels auf die Zahl der ausgetauschten Chloridionen und damit die Art der entstehenden Koordinationsformen möglich, läßt sich jedoch nicht nachweisen. Sowohl in Phosphoroxychlorid als auch in Phenylphosphoroxychlorid[1] sowie in Essigsäure[8], Nitroalkanen[9,10], Chlorbenzol[10] und Benzol[10] reagieren die untersuchten Metallchloride mit Triarylmethylchloriden ausschließlich im Verhältnis 1:1. Übereinstimmend ist auch das Verhalten von Chloriden hinsichtlich der Reaktionen mit Pseudoalkalichloriden oder mit nichtpolaren anorganischen Chloridionendonoren in Phosphoroxychlorid[11],

[8] *J. L. Cotter* und *A. G. Evans*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 2988.

[9] *J. W. Bayles*, *A. G. Evans* und *J. R. Jones*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 206.

[10] *J. W. Bayles*, *A. G. Evans* und *J. R. Jones*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 1020.

[11] Eine Zusammenfassung wird demnächst veröffentlicht.

Phenylphosphoroxychlorid[12–14], Benzoylchlorid[15], Nitrosylchlorid[16] und Thionylchlorid[17]. Nur in Tributylphosphat können keine Chloridionenübergänge nachgewiesen werden.

2. In quantitativer Hinsicht ist ein Einfluß des Lösungsmittels auf die absolute Lage der Akzeptorstärken der Chloride gegeben. In Tab. 3

Tab. 3. Bildungskonstante der Komplexe $[Ph_3C]^+[MeCl_{n+1}]^-$ aus $FeCl_3$, $SbCl_5$, BCl_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlCl_3$ und $ZnCl_2$ in $POCl_3$, $PhPOCl_2$ und Bu_3PO_4

Chlorid	In $POCl_3$ ($DK = 14$)	In $PhPOCl_2$ ($DK = 26$)	In Bu_3PO_4 ($DK = 8$ [17a])
$ZnCl_2$	12	5,3	$< 10^{-4}$
BCl_3	100	10,8	$< 10^{-4}$
$AlCl_3$	14	0,19	$< 10^{-4}$
$FeCl_3$	290	130	$< 10^{-4}$
$TiCl_4$	16	5,3	$< 10^{-4}$
$SnCl_4$	85	15,5	$< 10^{-4}$
$SbCl_5$	110	39,4	$< 10^{-4}$

sind die Bildungskonstanten der $[Ph_3C]^+[MeCl_{n+1}]^-$-Komplexe in Phosphoroxychlorid, Phenylphosphoroxychlorid[1] und Tributylphosphat enthalten. Mit Ausnahme des Quecksilber(II)-chlorids gilt für diese Verbindungen hinsichtlich der Chloridionenakzeptorstärken

$$POCl_3 > PhPOCl_2 \gg Bu_3PO_4.$$

Da der Chloridionenübergang unter Ionenbildung erfolgt und dem Ionisationsgleichgewicht ein *Bjerrum*sches Gleichgewicht überlagert sein sollte, muß die Dielektrizitätskonstante die Ionisation stark beeinflussen. Je größer die *DK*, desto stärker ist die Ionenbildung begünstigt. Die Dielektrizitätskonstante nimmt in der Reihe

$$PhPOCl_2 > POCl_3 > Bu_3PO_4$$

(Tab. 3) ab, kann also die Reihung $POCl_3 > PhPOCl_2$ nicht erklären. Es muß also (mindestens) eine andere Eigenschaft existieren, die die Chloridionenübergänge in Phosphoroxychlorid begünstigt.

---

[12] *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, Mh. Chem. **92**, 135 (1961).

[13] *M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat* und *T. S. West*, Mh. Chem. **92**, 150 (1961).

[14] *M. Baaz, V. Gutmann* und *T. S. West*, Mh. Chem. **92**, 164 (1961).

[15] *V. Gutmann* und *H. Tannenberger*, Mh. Chem. **88**, 292 (1957).

[16] *A. B. Burg* und *D. E. McKenzie*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3143 (1952).

[17] *A. Spandau* und *E. Brunneck*, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 201 (1952); **278**, 197 (1955). *V. Gutmann* und *K. N. V. Raman*, wird demnächst veröffentlicht.

[17a] *G. K. Estok* und *W. W. Wendlandt*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4768 (1955).

Schon bei früheren Diskussionen[18] wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die charakteristische Erscheinung der Chloridionenaddition der Chloride eine Konkurrenz zwischen Lösungsmittel- und Chloridionenkoordination am Akzeptor darstellt. Dabei ist die Bildungstendenz der Chlorokomplexe aus den Chloriden immer gleich, während die Gleichgewichtslage der konkurrierenden Solvatation veränderlich ist. Je stärker die Wechselwirkung Akzeptorchlorid — Lösungsmittel, um so schwächer ist die Fähigkeit der Chloridionenaddition. Bei den hier untersuchten Lösungsmitteln des Typs X_3PO wäre eine Solvatationsenergie

$$(BuO)_3PO > PhCl_2PO > Cl_3PO$$

zu erwarten.

Lindqvist und *Zackrisson*[19] haben kürzlich die relative Donorstärke einiger *Lewis*-Basen durch die Reaktionswärmen von $FeCl_3$ und $SnCl_4$ mit Donoren bestimmt. Dabei ergab sich über den Einfluß der Liganden an der P=O-Gruppe, daß die Liganden in der Reihe RO > R > Ph ⩾ Cl die Donorstärke des Sauerstoffes erhöhen. Schon früher war bei den X_3PO-Verbindungen auf röntgenographischem Wege festgestellt worden, daß die Bindung mit Akzeptoren am Sauerstoff erfolgt[20]. Daraus folgt, daß hinsichtlich der Wechselwirkung der P=O-Gruppe der untersuchten X_3PO-Verbindungen mit Akzeptorchloriden die Abstufung

$$(BuO)_3PO > PhCl_2PO > Cl_3PO$$

gilt. Die Konkurrenz des Lösungsmittels bei der Koordination ist also außer der Dielektrizitätskonstante für die absoluten Akzeptorstärken verantwortlich.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man durch eine Analyse der schon früher durch *Evans* und Mitarbeiter[8–10] bestimmten Akzeptorstärken einiger Chloride in anderen Lösungsmitteln und deren Vergleich mit den hier diskutierten Ergebnissen. Die Ionisationskonstanten des Triphenylchlormethans bzw. entsprechender substituierter Derivate sind in Nitrokohlenwasserstoffen relativ hoch und dem Kehrwert der Dielektrizitätskonstante einigermaßen proportional[21]. Die Nitrogruppe ist also eher ein Chloridionenakzeptor und besitzt nur schwach die Eigenschaft einer *Lewis*-Base. Die Ionisation des Triphenylchlormethans wird ausschließlich von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bestimmt. Anders liegen die Verhältnisse in Gegenwart eines Akzeptorchlorids. In

[18] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959); Angew. Chem. **71**, 57 (1959).

[19] *I. Lindqvist* und *M. Zackrisson*, Acta Chem. Scand. **14**, 453 (1960).

[20] *I. Lindqvist* und *C. I. Brändén*, Acta Cryst. **12**, 642 (1959); *C. I. Brändén* und *I. Lindqvist*, Acta Chem. Scand. **14**, 726 (1960).

[21] *A. G. Evans*, *A. Price* und *J. H. Thomas*, Trans. Faraday Soc. **50**, 568 (1954).

Tab. 4 sind für das $HgCl_2$ Bildungskonstanten der $[Ph_3C][HgCl_3]$-Komplexe in einigen Lösungsmitteln enthalten. Würden die Akzeptorstärken des Quecksilber(II)-chlorids allein durch die Dielektrizitätskonstante bestimmt sein, müßten die Konstanten in der Reihe $PhH \leq PhCl \leq CH_3CO_2H \leq Bu_3PO_4 \leq POCl_3 < PhPOCl_2 < NO_2CH_3$ zunehmen. Statt dessen nehmen sie in der Reihe $Bu_3PO_4 \leq POCl_3 \sim CH_3CO_2H \leq PhPOCl_2 \sim PhH \ll PhCl \ll NO_2CH_3$ zu.

Die Kombination von Donorstärke und Dielektrizitätskonstante ergibt die Stellung der obigen Reihe. Im Falle des Nitromethans führen hohe

Tab. 4. Vergleich der Bildungskonstanten von $[Ph_3C][HgCl_3]$-Komplexen in verschiedenen Lösungsmitteln mit deren *DK*

	Lösungsmittel						
	$POCl_3$	$PhPOCl_2$	Bu_3PO_4	CH_3CO_2H	NO_2CH_3	PhCl	PhH
DK	14	26	8	6,2	36	5,6	2,3
K	$\sim 10^{-2}$	$2{,}3 \cdot 10^{-1}$	$< 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	7	$4 \cdot 10^{-1}$

DK und schwache Donorstärke zu einer sehr hohen Bildungskonstante des Komplexes. Bei Chlorbenzol und Benzol heben sich niedrige *DK* und geringe Donorstärke, beim Phenylphosphoroxychlorid hohe Donorstärke und hohe *DK* und beim Phosphoroxychlorid mittlere Donorstärke und mittlere *DK* einigermaßen auf und ergeben mittlere Werte von *K*. Bei Tributylphosphat und Essigsäure ergänzen sich niedrige *DK* und hohe Koordinationsaffinität des Lösungsmittels zu extrem kleinen Werten der Chloridionenakzeptorstärken.

3. Eine spezifisch verschiedene Wechselwirkung mit den einzelnen Chloriden zeigt sich in einer Verschiebung der Akzeptorstärken der Chloride gegeneinander und damit einer veränderten relativen Reihung in Phosphoroxychlorid und Phenylphosphoroxychlorid. In $PhPOCl_2$ ist die Reihung

$FeCl_3 > SbCl_5 > SnCl_4 > BCl_3 > TiCl_4 \sim ZnCl_2 > HgCl_2 \sim AlCl_3 > SbCl_3 > PCl_5$,

in $POCl_3$ dagegen

$FeCl_3 > BCl_3 \sim SbCl_5 \sim SnCl_4 \geq TiCl_4 > AlCl_3 > ZnCl_2 > HgCl_2 > SbCl_3 > PCl_5$.

In $POCl_3$ ist das Spektrum der Akzeptorstärken breiter als in $PhPOCl_2$. Beiden Lösungsmitteln gemeinsam ist die Reihung $FeCl_3 > (BCl_3, SbCl_5, SnCl_4) > TiCl_4 > (ZnCl_2, HgCl_2, AlCl_3) > SbCl_3 > PCl_5$, so daß sich die Unterschiede auf folgende Punkte beschränken:

a) BCl_3 und $SnCl_4$ sind relativ zu den anderen Akzeptoren (z. B. $SbCl_3$) stärkere Akzeptoren in $POCl_3$ als in $PhPOCl_2$. Der Effekt ist beim BCl_3 stärker ausgeprägt als beim $SnCl_4$.

b) $ZnCl_2$ ist relativ zu $AlCl_3$ ein stärkerer Akzeptor in $PhPOCl_2$ als in $POCl_3$; beim $AlCl_3$ ist es umgekehrt.

c) $HgCl_2$ ist als einziges Chlorid nicht nur relativ, sondern auch absolut ein stärkerer Akzeptor in $PhPOCl_2$ als in $POCl_3$.

Der Vergleich der Eigenschaften der untersuchten Chloride als Chloridionendonoren in $POCl_3$ und $PhPOCl_2$ zeigt dieselben Unterschiede in der Reihung. $TiCl_4$ zeigt in beiden Lösungsmitteln etwa dieselben Donoreigenschaften, BCl_3 und $SnCl_4$ sind stärkere Chloridionendonoren in

Tab. 5. Relative Akzeptorstärken (Spalte 1), dargestellt durch das Verhältnis der Bildungskonstanten der $[Ph_3C]^+[MeCl_{n+1}]^-$-Komplexe zur Bildungskonstante des $[Ph_3C]^+[TiCl_5]^-$-Komplexes und relative Donorstärken (Spalte 2), dargestellt durch das Verhältnis der Bildungsgrade α der $[MeCl_{n+1}]^+[FeCl_4]^-$-Komplexe zum Bildungsgrad des $[TiCl_3]^+[FeCl_4]^-$-Komplexes (an Stelle der nicht genügend definierten Konstanten), für die Chloride BCl_3, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ und $HgCl_2$. Die Differenzen Δ_1 und Δ_2 (Spalte 3) der Werte in $POCl_3$ und in $PhPOCl_2$ haben entgegengesetztes Vorzeichen

Chlorid	1 K_{MeCl_n}/K_{TiCl_4}		2 $MeCl_n/TiCl_4$		3	
	In $POCl_3$	In $PhPOCl_2$	In $POCl_3$	In $PhPOCl_2$	Δ_1	Δ_2
BCl_3	6,3	2,0	0,23	0,48	+ 4,3	— 0,25
$SnCl_4$	6,3	2,9	0,23	0,48	+ 2,4	— 0,25
$ZnCl_2$	0,77	1,0	1,11	0,76	— 0,33	+ 0,35
$HgCl_2$	0,043	0,043	0,38	0,24	0	+ 0,14

$PhPOCl_2$ als in $POCl_3$; $ZnCl_2$ und $HgCl_2$ sind dagegen in $PhPOCl_2$ die relativ schwächeren Donoren. Die Verschiebungen zwischen den Lösungsmitteln $POCl_3$ und $PhPOCl_2$ entsprechen sich also gegenseitig vollständig. Ist ein Chlorid in einem Lösungsmittel ein relativ stärkerer Chloridionenakzeptor, so ist er gleichzeitig ein schwächerer Chloridionendonor und umgekehrt. Die reziproken Verschiebungen können nicht auf die unterschiedliche *DK* zurückgehen, denn sie müßten sich nicht nur auf alle Chloride gleich, sondern auch gleichsinnig auf Donor- und Akzeptorfunktion auswirken, da beide zur Ionenbildung führen.

Ein Einfluß der Lösungsmittelkoordination auf die Abgabe von Chloridionen wurde schon früher diskutiert[18,22]: je stärker die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, um so stärker ist die Ionisation des Donor-chlorids. Genau das Gegenteil ist bei der Akzeptorfunktion der Fall. Je stärker hier die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ist, desto schwächer ist die Chloridionenkoordination. Die Rolle der Lösungs-

[22] *I. Lindqvist*, Acta Chem. Scand. **12**, 135 (1958).

mittelkoordination als Regelmechanismus für die Funktion der Chloride als Chloridionendonoren und Chloridionenakzeptoren etwa der Form

$$[MeCl_{n+1}]^-L_{m-1} \underset{+\,Cl^- - L}{\overset{-\,Cl^- + L}{\rightleftharpoons}} MeCl_nL_m \underset{+\,Cl^- - L}{\overset{-\,Cl^- + L}{\rightleftharpoons}} [MeCl_{n-1}]^+L_{m+1}$$

Chlorometallat — Solvat — Chloroniumverbindung

ist sehr wahrscheinlich. Die relativen Verschiebungen sind dann durch spezifische Affinitäten der einzelnen Chloride zu den verschiedenen Lösungsmitteln bedingt. Die Übereinstimmung geht natürlich nicht so weit, daß sich absolute Verschiebungen im Donor- und Akzeptorgleichgewicht von Lösungsmittel zu Lösungsmittel oder relative Reihungen von Donor- und Akzeptorstärken in den einzelnen Lösungsmitteln vollständig entsprechen würden. Erstens sind außer der Lösungsmittelkoordination bei der Donor- und Akzeptorfunktion noch andere Einflüsse, und zwar in wechselndem Ausmaß vorhanden, und zweitens ist ein vollständiges Entsprechen von Donor- und Akzeptorfunktion, d. h. von Dissoziations- und Koordinationsbestreben bei jedem einzelnen Chlorid selbst unabhängig vom Lösungsmittel nicht immer zu erwarten.

Unabhängig von den Lösungsmitteln $POCl_3$ und $PhPOCl_2$ gelten hinsichtlich der Akzeptorstärke folgende Beziehungen zwischen Chloriden verwandter Elemente: $ZnCl_2 > HgCl_2$; $BCl_3 > AlCl_3$; $SnCl_4 > TiCl_4$; $SbCl_5 > PCl_5$ und $SbCl_5 > SbCl_3$. Diesen Kombinationen entsprechen hinsichtlich der Donorstärke $AlCl_3 > BCl_3$; $TiCl_4 > SnCl_4$; $PCl_5 > SbCl_5$; $SbCl_3 > SbCl_5$. Bei $ZnCl_2$ und $HgCl_2$ findet sich diese Reziprozität nicht; $ZnCl_2$ ist unabhängig vom Lösungsmittel sowohl ein starker Chloridionenakzeptor als auch ein starker Chloridionendonor. Während $ZnCl_2$ amphoter erscheint, nähert sich $HgCl_2$ dem Charakter eines inerten Chlorides.

Wir danken der Regierung der USA für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen, Herrn Prof. *F. Drahowzal* für die Überlassung des Triphenylchlormethans und den Victor Chemical Works, Chicago Heights, Ill., für das Tributylphosphat.

Über die Umsetzung von Chloriden der Seltenen Erden mit Lithiumborhydrid, 2. Mitt.

Von

K. Rossmanith und **E. Muckenhuber**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 24. März 1961)

Durch Reaktion der wasserfreien Chloride von Gd, Tb, Dy, Er und Yb mit Lithiumborhydrid in Tetrahydrofuran wurden nach einer verbesserten Methode die Chlorid-di-borhydride dieser Elemente isoliert. Die entsprechende Verbindung des Eu(III) zerfällt schon in der Kälte unter Reduktion; in der Wärme erfolgt der Umsatz nach der Gleichung: $EuCl_3 + LiBH_4 = EuCl_2 + LiCl + \frac{1}{2} B_2H_6 + \frac{1}{2} H_2$.

In einer früheren Arbeit[1] ist die Darstellung von Samarium- und Yttriumchlorid-di-borhydrid (die Ausdrücke Borhydrid und Boranat sollen auch in dieser Arbeit synonym stehen und wegen ihrer Kürze an Stelle der exakteren Bezeichnung Tetrahydridoborat verwendet werden) durch Umsatz der wasserfreien Chloride mit Lithiumborhydrid in Tetrahydrofuran (THF) beschrieben worden, welcher nach der Gleichung verläuft:

$$MeCl_3 + 2\,LiBH_4 = MeCl(BH_4)_2 + 2\,LiCl.$$

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die ursprüngliche Methode zu verbessern und zu versuchen, derartige Verbindungen auch von anderen Lanthanidenelementen herzustellen.

Bei der Prüfung der Methode zur Herstellung der Chlorid-di-boranate ergaben Versuche, daß bei einem Molverhältnis der Ausgangsstoffe von etwa 1:2 praktisch ausschließlich das gesuchte Produkt entsteht, daß aber die isolierbare Menge von der Vollständigkeit der LiCl-Entfernung abhängt. Letztere war bei der Sm- und Y-Verbindung durch weitgehendes Abdampfen des Lösungsmittels und Zugabe von Benzol erreicht worden. Da die Löslichkeit der Chlorid-di-boranate der höheren Lanthaniden in Benzol mit steigender Ordnungszahl abnimmt, mußte hier die Benzolmenge vergrößert werden.

[1] *A. Brukl* und *K. Rossmanith*, Mh. Chem. **90**, 481 (1959).

Da weitere Versuche ergaben, daß die an sich bedeutende Löslichkeit von LiCl in THF (bei Zimmertemp. 4 g in 100 ml Lösung) in der Hitze abnimmt, wurde das LiCl in der Wärme abfiltriert und dieser Vorgang, wenn nötig, wiederholt. Die Isolierung der gebildeten Verbindungen erfolgte wie früher durch Zusatz von Äther zur stark eingeengten Benzollösung; hierbei wirkte ein Überschuß des Äthers etwas lösend auf die ausgefällten Produkte und führte sodann (oft schon gleichzeitig) unter Schichtenbildung zur Ausscheidung eines schweren Öls, welches aus einer Lösung von Chlorid-di-borhydrid und LiCl in THF bestand. Durch Waschen mit Äther konnte das Produkt davon weitgehend befreit und so die Reinheit erhöht werden.

Nach Erprobung dieser Verbesserungen am Beispiel der Yttriumverbindung gelang es uns, die Chlorid-di-boranate von Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Erbium und Ytterbium mit Ausbeuten zwischen 28 und 58% zu isolieren; die Produkte wiesen zwischen 3,2 und 12,9 Gewichtsprozent LiCl auf. Die neuen Verbindungen sind kristalline, unter Feuchtigkeitsausschluß relativ stabile Produkte, die noch Äther oder THF in ziemlich fester Bindung enthalten dürften. Schon mit geringsten Mengen Wasser, auch mit Wasserdampf von geringem Druck, erfolgt rasche Zersetzung. In einem typischen Versuch wurde zum Beispiel die Y-Verbindung nach 24stdg. Stehen über Kupfersulfat-pentahydrat zu etwa 65% zersetzt, gemessen an der Verringerung des Wasserstoffwertes, wobei kein Borverlust auftrat; die weitere Zersetzung schritt dann nur mehr langsam fort (analoge Resultate erhielten wir auch bei den Verbindungen des Gd und des Dy).

Die wasserfreien Chloride von Ce(III), Pr und Nd lösten sich jedoch in Gegenwart von Lithiumboranat in THF nicht nennenswert auf; ebenso wie schon früher beim La erfolgte auch hier unter den gewählten Bedingungen kein Umsatz. Es dürfte dies mit der sehr geringen Löslichkeit der genannten Chloride in THF zusammenhängen.

Das wasserfreie Chlorid des Eu schien zwar mit $LiBH_4$ in THF ein Chlorid-di-borhydrid zu bilden, das jedoch schon beim Stehen in der Kälte, rascher in der Hitze unter Ausscheidung von unlöslichem $EuCl_2$ zerfiel. Bei der Durchführung unter Kochen am Rückfluß wurden die Analysenresultate durch folgende Gleichung gut wiedergegeben:

$$EuCl_3 + LiBH_4 = EuCl_2 + LiCl + 1/2\ B_2H_6 + 1/2\ H_2.$$

Interessant ist, daß das gebildete Diboran weitgehend in Lösung verblieb und hier nach der Zersetzung mit Säure als Bor gefunden wurde.

Experimenteller Teil

Die Reinigung der Lösungsmittel, die Darstellung der wasserfreien Chloride und die zum Umsatz verwendete Apparatur sind schon in Fußnote 1 beschrieben worden. Für die Entwässerung des Tetrahydrofurans (THF) erwies es sich als besser, das über Na vorgetrocknete Präparat 1- bis 2mal mit frischem Na-Draht unter Rückfluß zu kochen und sodann zu destillieren, schließlich den-

selben Vorgang mit etwas technischem CaH_2 zu wiederholen. Das absolute THF wurde über frischem Na-Draht aufbewahrt.

Nach verschiedenen Variationen bei den einzelnen Versuchen bewährte sich folgende verbesserte Methode am besten:

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Sämtliche Operationen (Vermischung, Filtration, Rückgießen, Destillation) wurden wegen der großen Wasserempfindlichkeit unserer Präparate unter trockenem, O_2-freiem Stickstoff bzw. mit dessen Hilfe ausgeführt (vgl. Fußnote 1).

Das wasserfreie Erdchlorid und die entsprechende Menge $LiBH_4$ (meist im Molverhältnis 1:2,2) wurden im N_2-gespülten Schutzkasten eingewogen, im N_2-Gegenstrom in die Apparatur eingefüllt und unter Rühren vorsichtig mit 60 ml THF übergossen (anfangs erfolgte exotherme Solvatbildung). Hierbei ging bei Eintritt der Reaktion alles in Lösung, es hinterblieb nur ein geringer Rest von etwa 5% des Chlorids (Oxidchlorid, Niederschläge aus restlichen Verunreinigungen des THF und des $LiBH_4$). Der Niederschlag wurde unter N_2-Druck über eine dünne Schicht trockener Kieselgur filtriert, die Lösung unter N_2-Schutz in die gereinigte, getrocknete und mit N_2 gespülte Apparatur zurückgebracht, das THF bis auf einen geringen Rest abdestilliert, 150 ml absolutes Benzol unter gutem Rühren zugegeben, etwa 20 ml davon abdestilliert und das ausgeschiedene LiCl noch warm abfiltriert. Nachdem wir das Filtrat in die gereinigte Apparatur zurückgebracht hatten, destillierten wir das Benzol bis auf etwa 50 ml ab; wenn hierbei zu Beginn noch etwas LiCl ausfiel, so mußte dieses abfiltriert werden. In die erkaltete Lösung wurde unter gutem Rühren vorsichtig Diäthyläther eingetropft (meist waren 10 bis 20 ml nötig), bis das Chlorid-di-boranat als kristalliner Niederschlag ausfiel (ein Überschuß an Äther wirkte lösend auf die Verbindung und förderte die Ölbildung). Das Produkt wurde abfiltriert, gut mit Äther gewaschen, die Fritte samt Niederschlag an der rotierenden Ölpumpe unter Vorschaltung einer mit Alkohol-Trockeneis gekühlten Falle getrocknet und das Präparat im N_2-Schutzkasten in das Aufbewahrungsgefäß gefüllt.

Bestimmung der Löslichkeit von LiCl in THF

Wasserfreies LiCl wurde durch Vermischen des wasserhaltigen Salzes mit der doppelten Gewichtsmenge NH_4Cl und Absublimieren des letzteren im Vak. in gleicher Weise hergestellt wie die wasserfreien Chloride der Seltenen Erden. Etwa 5 g davon brachten wir in den Dreihalskolben der Apparatur und übergossen unter gutem Rühren mit 75 ml THF; hierbei zeigte sich in der Kälte eine beträchtliche Löslichkeit, die aber beim Erwärmen abnahm. Nach halbtägigem Stehen bei Raumtemperatur wurde abfiltriert und dem Filtrat mit einer Druckpipette aliquote Teile zur Analyse entnommen. Es ergab sich eine Löslichkeit von 4,0 g/100 ml Lösung bei 23° C.

Soweit nicht anders vermerkt, erfolgten alle Darstellungen wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift beschrieben; die angewandten Analysenmethoden wurden schon in Fußnote 1 angeführt. Ebenso wie dort führten wir mit einem Teil eines jeden Präparates die Naßanalyse auf Erde, Bor, Chlor und Lithium aus und ermittelten nach Abzug des LiCl das Molverhältnis. Bestimmungen des aktiven H mit nachfolgender Bor- und Erdenbestimmung lieferten das Verhältnis Erde zu B zu H. Alle angegebenen Analysendaten sind Mittelwerte aus gut übereinstimmenden Doppelbestimmungen; die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Chlorid.

Abkürzungen: Zus. = Zusammensetzung; Naßan. = Naßanalyse; H-Best. = Wasserstoffbestimmung; Gew.% LiCl = Gewichts% an LiCl, bezogen auf solvatfreies Produkt.

Versuche zur Darstellung von Ce-, Pr- und Nd-Boranaten

Ansatz je 2,6 g $CeCl_3$, 2,6 g $PrCl_3$ und 5,25 g $NdCl_3$ mit $LiBH_4$ im Molverhältnis 1:2,2. Die Chloride gingen auch bei längerem Rühren in THF nicht in Lösung, im Filtrat fanden sich nur 0,02 bis 0,03 g des jeweiligen Chlorids.

Verbesserte Darstellung von $YCl(BH_4)_2$

Ansatz 5,6 g YCl_3 (27,5 mM), 1,2 g $LiBH_4$ (1:2,0), 75 ml THF. Das LiCl wurde das erste Mal nach Stehen über Nacht, das zweite Mal gleich abfiltriert. Die Fällung des Produktes erfolgte mit 50 ml Äther; kristalliner, farbloser Stoff.

Werte in mM:	Y	B	Li	Cl	H	Zus.
Naßan.	3,00	5,58	1,69	5,00		$Y_{1,00}B_{1,86}Cl_{1,10}$
H-Best.	0,120	0,235			0,990	$Y_{1,00}B_{1,96}H_{8,25}$

Die Ausbeute betrug 51,6% mit 12,9 Gew. % LiCl.

Darstellung von $GdCl(BH_4)_2$

Ansatz 5,5 g $GdCl_3$ (20,9 mM), 1,0 g $LiBH_4$ (1:2,2). Das LiCl wurde zweimal abgeschieden wie bei Y, Fällung der Substanz erfolgte mit 30 ml Äther. Diese war kristallin und farblos.

Werte in mM:	Gd	B	Li	Cl	H	Zus.
Naßan.	3,63	7,24	2,02	5,53		$Gd_{1,00}B_{1,99}Cl_{0,97}$
H-Best.	0,350	0,690			2,35	$Gd_{1,00}B_{1,97}H_{6,71}$

Die Ausbeute betrug 58,7% mit 9,5 Gew. % LiCl.

Darstellung von $TbCl(BH_4)_2$

Ansatz 5,5 g $TbCl_3$ (20,7 mM), 1,0 g $LiBH_4$ (1:2,2).

Das LiCl wurde nur einmal abgeschieden, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift beschrieben. Die Fällung des kristallinen, farblosen Produktes erfolgte mit 15 ml Äther.

Werte in mM:	Tb	B	Li	Cl	H	Zus.
Naßan.	1,85	3,54	1,40	3,14		$Tb_{1,00}B_{1,91}Cl_{0,94}$
H-Best.	0,123	0,245			1,06	$Tb_{1,00}B_{1,99}H_{8,61}$

Die Ausbeute betrug 47,6% mit 12,5 Gew. % LiCl.

Darstellung von $DyCl(BH_4)_2$

Ansatz 5,5 g $DyCl_3$ (20,5 mM), 1,0 g $LiBH_4$ (1:2,2). Das LiCl wurde wie bei Y 2mal abgeschieden, die Fällung des Präparates erfolgte mit 50 ml Äther, das Produkt war kristallin und gelb.

Werte in mM:	Dy	B	Li	Cl	H	Zus.
Naßan.	3,88	7,61	1,13	4,86		$Dy_{1,00}B_{1,96}Cl_{0,96}$
H-Best.	0,250	0,500			2,02	$Dy_{1,00}B_{2,00}H_{8,08}$

Die Ausbeute betrug 42,2% mit 7,9 Gew. % LiCl.

Darstellung von $YbCl(BH_4)_2$

Ansatz 5,8 g $YbCl_3$ (20,8 mM), 1,0 g $LiBH_4$ (1:2,2). Hier traten bedeutende Schwierigkeiten bei der Isolierung der Verbindung auf, da diese in Benzol nicht mehr gut löslich ist; das LiCl wurde zweimal abgeschieden, enthielt aber viel Produkt. Beim Stehenlassen des Benzolfiltrats fielen freiwillig farblose Kristalle aus, die isoliert und nur naßanalytisch untersucht wurden.

Werte in mM:	Yb	B	Li	Cl	Zus.
Naßan.	5,80	10,75	1,54	8,72	$Yb_{1,00}B_{1,86}Cl_{1,24}$

Die Ausbeute betrug 27,9% mit 3,2 Gew. % LiCl.

Zur Darstellung von $ErCl(BH_4)_2$

Ansatz 1,5 g $ErCl_3$ (5,5 mM), 0,26 g $LiBH_4$ (1:2,2).

Es wurde die gesamte zur Verfügung stehende Er-menge eingesetzt. Nach einfacher LiCl-Abscheidung entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift und Einengen der Benzollösung gelang es jedoch nicht, aus der öligen, rosa gefärbten Lösung durch Ätherzusatz Kristallisation zu erzielen; wir analysierten daher den ganzen Rückstand naßchemisch.

Werte in mM:	Er	B	Li	Cl	Zus.
Naßan.	3,65	6,90	2,05	4,21	$Er_{1,00}B_{1,89}Cl_{0,59}$

Es waren 9,3 Gew. % LiCl vorhanden.

Umsatz von $EuCl_3$ mit $LiBH_4$

Zunächst setzten wir 3,2 g $EuCl_3$ (12,5 mM) und 0,58 g $LiBH_4$ (1:2,2) miteinander um und arbeiteten nach der allgemeinen Vorschrift. Nach der ersten Filtration resultierte eine gelbe Lösung, die schon beim Stehen in der Kälte unter leichter Gasentwicklung am Kolbenrand einen grauen Film abschied, der sich bei der Analyse als $EuCl_2$ erwies. Einen zweiten Versuch mit dem gleichen Ansatz führten wir daher von vornherein so durch, daß wir die Komponenten in THF 3 Stdn. unter Rückfluß erwärmten; dann wurde filtriert und Filterrückstand (R_1) und Filtrat (R_2) naßchemisch analysiert, wobei sich folgende Werte ergaben: (da sich während der Filtration die Fritte infolge weiterer Niederschlagsbildung und Gasentwicklung verlegte, konnte die Phasentrennung nicht vollständig durchgeführt werden).

Werte in mM:	Eu	B	Li	Cl
R_1	12,50	11,46	10,37	27,98
R_2	0,05	13,35	18,00	8,26

Wenn man für R_1 einen Gehalt von 0,8 mM EuOCl und 0,5 mM LiOH annimmt, so ergeben sich folgende Gehalte an den einzelnen Verbindungen:

	$EuCl_2$	LiCl	$LiBH_4$	B_2H_6
R_1	11,7	3,8	6,1	2,7
R_2	0,05	8,2	9,7	1,8

Nach Abzug des überschüssigen $LiBH_4$ vom eingesetzten stehen die Werte im Einklang mit der Gleichung:

$$\underset{11,7}{EuCl_3} + \underset{10,8}{LiBH_4} = \underset{11,7}{EuCl_2} + \underset{12,0}{LiCl} + \underset{4,5}{{}^1/_2\,B_2H_6} + {}^1/_2\,H_2$$

Das überschüssige B beider Analysen muß offenbar als B_2H_6 gerechnet werden.

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. *A. Brukl*, danken wir herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse.

Über den Zusammenhang zwischen der Aufnahme durch Anionenaustauscher und der Größe der Komplexbildungskonstanten von Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexen der Seltenen Erden

Von

M. Wald

Aus dem Institut für Kernforschung der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warschau

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 10. März 1961)

Das Austauschverhalten von Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexen der Seltenen Erden an dem stark basischen Anionenaustauscher Dowex 1 X 4 wurde mit Hilfe der Radioisotopen ^{140}La, ^{144}Ce, ^{147}Nd, ^{147}Pm, $^{152-154}$Eu, ^{160}Tb, ^{169}Er, ^{170}Tm und ^{175}Yb untersucht, indem die Verteilungskoeffizienten dieser Komplexe einerseits zwischen ÄDTA-beladenem Austauscher und ÄDTA-Lösungen, andererseits zwischen weitgehend nitratbeladenem Austauscher und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen gemessen wurden. Infrarotspektra der freien Komplexsäuren $H[Ln(enta)]xH_2O$ wurden für Nd, Sm, Ho und Er aufgenommen, mögliche Ursachen des geschilderten Austauschverhaltens der Ln-ÄDTA-Komplexe werden diskutiert und auf Konfigurationsänderungen der Chelate zurückgeführt. Eine radiochemische Trennung einiger S. E. Metalle in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an dem Anionenaustauscher wird beschrieben.

Die Metalle der Seltenen Erden bilden mit dem Anion der Äthylendiamintetraessigsäure im pH-Bereich 2,8 bis etwa 10 stabile 1:1-Komplexe. In zahlreichen Arbeiten wurden sowohl die Größen der Stabilitätskonstanten dieser Komplexe bestimmt, wie auch mit Hilfe der potentiometrischen, elektrometrischen und Hochfrequenztitration sowie spektrophotometrischer, elektrophoretischer und anderer Methoden ihre Eigen-

schaften untersucht[1–3]. Die Existenz stabiler ÄDTA-Komplexe der Seltenen Erden ist mehrfach zur Grundlage von Trennungsverfahren gemacht worden, die teils auf verschiedenen Methoden der fraktionierten Fällung beruhen, sich jedoch hauptsächlich der Ionenaustauschadsorption an Kationenaustauschern bedienen[4]. Ein Versuch, die Seltenerdmetalle in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an einem stark basischen Anionenaustauscher zu trennen, blieb erfolglos[5].

Frühere Arbeiten über das Austauschverhalten einer Reihe von Elementen verschiedener Wertigkeit in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an dem stark basischen Anionenaustauscherharz Dowex 1 X 4 ergaben, daß keine Abhängigkeit zwischen der Größe der Stabilitätskonstanten der untersuchten Komplexe und der Stärke ihrer Aufnahme in den Anionenaustauscher besteht; auch die Ladungszahl dieser Komplexe scheint nicht über die Größe der Volumsverteilungskoeffizienten zu entscheiden[6,7]. Im Zusammenhang damit wurde in der vorliegenden Arbeit das Anionenaustauschverhalten der ÄDTA-Komplexe einiger Seltener Erden an Dowex 1 X 4 untersucht. Dabei ist von folgender Überlegung ausgegangen worden: Die dreiwertigen Seltenerdmetalle, die im untersuchten pH-Bereich 4,5—5 gleicherweise einwertig-negative ÄDTA-Komplexe bilden, unterscheiden sich nur im Aufbau ihrer 4f-Elektronenschale. Die Möglichkeit von Unterschieden in den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Austauscher und Komplexion kann als weitgehend eingeschränkt betrachtet werden, zumal die gut abgeschirmten 4f-Elektronen keinen großen Einfluß auf die Bildung der

---

[1] *E. J. Wheelwright, F. H. Spedding* und *G. Schwarzenbach*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4196 (1953).

[2] *E. J. Wheelwright* und *F. H. Spedding*, U. S. At. En. Comm. I SC-637 (1955); *R. C. Vickery*, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 1817; **1952**, 421, 4357; **1954**, 1181; *G. Schwarzenbach* und *W. Biedermann*, Helv. Chim. Acta **31**, 459 (1948); *T. Moeller* und *J. C. Brantley*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5447 (1950); *L. Holleck* und *K. Sölla*, Naturwiss. **47**, 442 (1960); *R. H. Betts, O. F. Dahlinger* und *Donna M. Munro*, Proc. 1° Unesco Int. Conf. (Paris 1957) **2**, 326; *W. P. Schwedow* and *A. W. Stjepanow*, Radiochimija **1**, 65 (1960).

[3] *T. Moeller, F. A. J. Moss* und *R. H. Marshall*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3182 (1955).

[4] *J. K. Marsh*, J. Chem. Soc. [London] **1950**, 1819; **1951**, 1461, 3057; **1952**, 4804; *G. Brunisholz* und *M. Randin*, Helv. Chim. Acta **41**, 195 (1958); **42**, 1927 (1959); *R. C. Vickery*, Nature [London] **170**, 665 (1952); *F. H. Spedding, J. E. Powell* und *E. J. Wheelwright*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 612, 2557 (1954); *J. C. Achard*, C. r. hebdom. Acad. Sci. **241**, 800 (1955); *G. Brunisholz*, Chimia [Bern] **12**, 180 (1958); *G. B. Kauffman* und *J. S. Blank*, J. Chem. Educ. **37**, 156 (1960).

[5] *A. A. Posdniakow* und *A. K. Lawruchina*, Trudy Kommiss. anal. Chim. **9** (**12**) 161 (1958).

[6] *M. Wald* und *T. Schönfeld*, Mh. Chem. **90**, 189 (1959).

[7] *M. Wald*, Mh. Chemie **91**, 505 (1960).

Chelatbindung in diesen Komplexen zu haben scheinen[8]. Die Stabilität der Komplexe wächst aber mit steigender Ordnungszahl der Seltenen Erden mehr oder weniger stetig an. Wenn daher die Stärke der Aufnahme von S. E.-ÄDTA-Komplexen in den Anionenaustauscher vom Gang der Werte der Stabilitätskonstanten abweicht, so wären nicht diese Werte, sondern andere Faktoren für die Aufnahme maßgeblich, wobei vor allem an die Beeinflussung der Chelatstruktur durch sterische Faktoren gedacht werden müßte.

Arbeitsbedingungen

1. Als Austauscherharz wurde Dowex 1X4 verwendet (200—400 mesh). Bezüglich seiner Vorbehandlung, seiner Beladung mit Nitrationen und

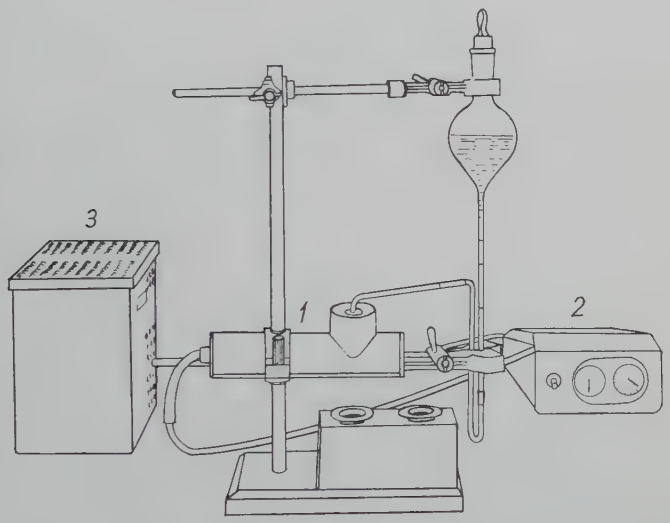


Abb. 1. Automatischer Tropfenzähler:
1 Eigentliches Gerät mit Linse und Photowiderstand
2 Zählwerk
3 Akkumulator, laufend vom Netz gespeist

mit ÄDTA, seiner Anordnung in der Säule, der Höhe und des Querschnittes der Säule, des Auftragens der komplexgebundenen Radioisotope und ihrer Gemische sowie ihrer Elution, schließlich der Aktivitätsmessungen an den Eluatfraktionen gelten die früheren Angaben (vgl. Fußnote 7).

2. Es wurden folgende Isotopen der Seltenen Erden (sowie des Lanthans) untersucht: ^{140}La, ^{144}Ce, ^{147}Nd, ^{147}Pm, $^{152-154}$Eu, ^{160}Tb, ^{169}Er, ^{170}Tm und ^{175}Yb. Die Isotopen wurden bezogen: Er, Tm, Tb und Yb vom Radiochemical Center Amersham, Ce und Nd vom Oak Ridge National Laboratory, Pm und Eu vom „Soyuzreaktiv", schließlich La von N. V. Duphar, Amsterdam.

[8] *T. Moeller* und *E. P. Horwitz*, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 49 (1959).

Alle angeführten Seltenerdisotope sind β-Strahler mit folgenden Maximalenergien und Halbwertszeiten: ^{140}La, 2,20 MeV, 40,2 Stunden; ^{144}Ce, 0,31 MeV, 285 Tage; ^{147}Nd, 0,81 MeV, 11,1 Tage; ^{147}Pm, 0,22 MeV, 2,6 Jahre; $^{152-154}$Eu, 1,84 MeV, 13 und 16 Jahre; ^{160}Tb, 0,86 MeV, 73 Tage; ^{169}Er,

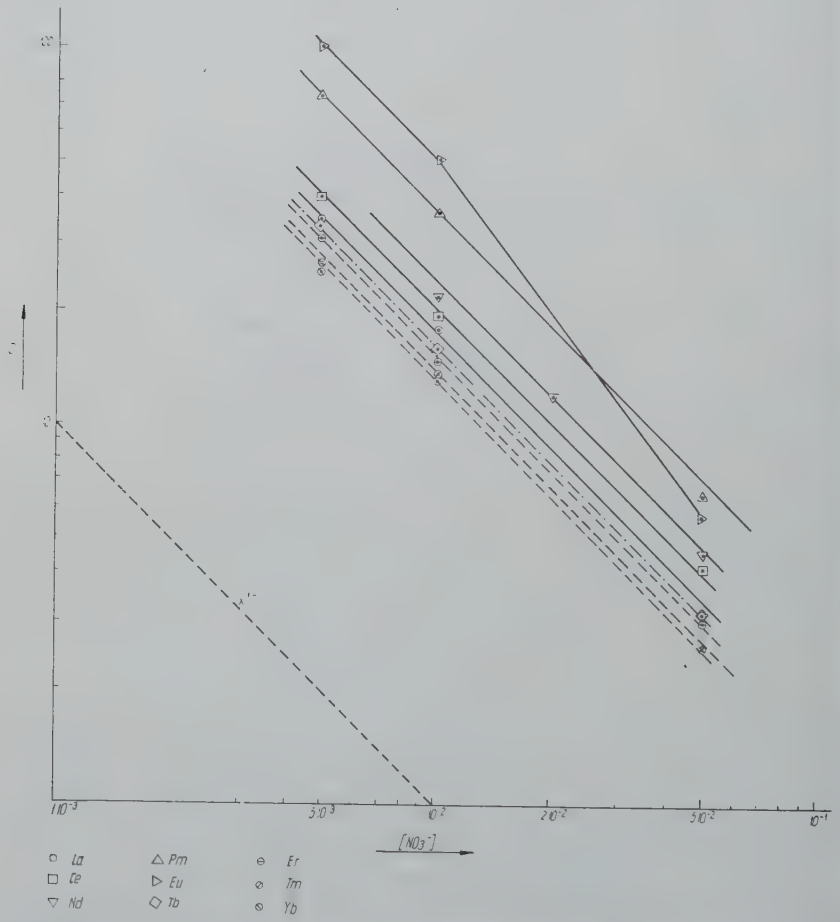


Abb. 2. Verteilungskoeffizienten der Seltenerdmetalle zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex-1 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen bei pH = 5

0,33 MeV, 9,4 Tage; ^{170}Tm, 0,97 MeV, 127 Tage; ^{175}Yb, 0,47 MeV, 4,2 Tage. In allen Fällen, außer beim Pm und Er, wird die Emission der β-Strahlung auch von γ-Strahlung begleitet; ^{144}Ce, ^{147}Nd, ^{170}Tm und ^{175}Yb emittieren auch Umwandlungselektronen.

3. Größere Eluatfraktionen wurden mit Hilfe eines automatischen Fraktionskollektors aufgefangen. Für die Mehrzahl der Versuche wurde ein automatischer Tropfenzähler verwendet (Abb. 1), dessen Prinzip darauf beruhte, daß der Tropfen, der sich nach Durchlaufen des Harzbettes vom Kapillarrohr

losriß (etwa 0,065 ml), auf seinem Wege in das Auffanggefäß einen Lichtstrahl zwischen Lichtquelle und Photowiderstand unterbrach, was einen Impuls auslöste, der von einem Zählwerk registriert wurde. Sonst gelten für die Meßmethodik die früher mitgeteilten Angaben[9].

Die Infrarotanalysen wurden mittels eines Hilger-800-Infrarot-Spektrophotometers in einer Nujol-Dispersion zwischen NaCl-Prismen durchgeführt. Die Komplexsäuren $H[Ln(enta)]xH_2O$ (Ln = Nd, Sm, Ho und Er) wurden nach dem von *Moeller*, *Moss* und *Marshall*[3] angegebenen Verfahren unter Verwendung spektroskopisch reiner Seltenerdoxyde hergestellt.

Durchführung der Versuche

Die Versuche können im Prinzip in zwei Serien eingeteilt werden. In der einen Gruppe von Versuchen befand sich der in die Nitratform übergeführte Austauscher sowohl während seiner Vorbehandlung, wie auch während des Versuchsablaufes im Austauschgleichgewicht mit Nitratlösungen verschiedener Konzentration, die 0,2—2% Äthylendiamintetraacetat enthielten. Die zweite Versuchsreihe wurde mit einem durch ÄDTA abgesättigten Harz durchgeführt, das bei der Vorbehandlung und während der Versuchsdauer mit reinen ÄDTA-Lösungen verschiedener Konzentration im Gleichgewicht verblieb.

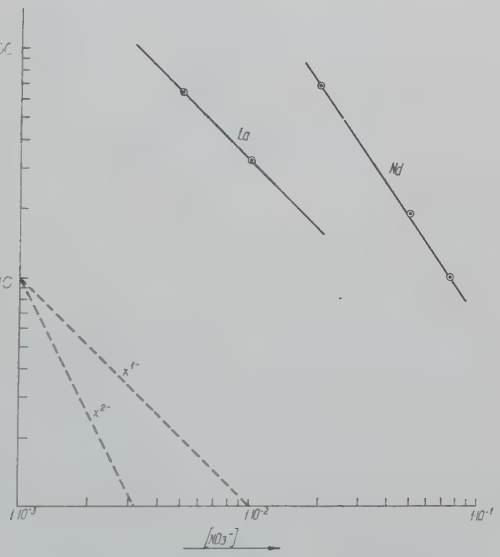


Abb. 3. Verteilungskoeffizienten von Nd und La zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex-1 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen bei höheren pH-Werten
La—pH = 9,5; ÄDTA-Gehalt = $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
Nd—pH = 8,5; ÄDTA-Gehalt = $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

1. Die Versuche an nitratgesättigten Austauschersäulen

Es wurden die Volumsverteilungskoeffizienten der ÄDTA-Komplexe der untersuchten Seltenerdmetalle bei pH = 5 und Zimmertemp. zwischen dem nitratbeladenen Anionenaustauscher Dowex 1X4 und Nitratlösungen folgender Zusammensetzung bestimmt: $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ m $NaNO_3$ + $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ m Na_2H_2Y (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure); $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ m $NaNO_3$ + $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ m Na_2H_2Y und $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ m $NaNO_3$ + $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ m Na_2H_2Y. Zu diesem Zwecke wurden die Radioisotope mit der entsprechenden Lösung aufgenommen, auf die Harzsäule aufgetragen und mit der gleichen Lösung eluiert. Die Versuchsergebnisse für pH = 5 sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Abb. 2 zeigt die Verteilungskoeffizienten der untersuchten Seltenerdkomplexe im log D — log $[NO_3^-]$-Diagramm bei pH = 5.

[9] *M. Wald* und *T. Schönfeld*, Mh. Chem. **89**, 526 (1958).

Einige Bestimmungen der Verteilungskoeffizienten wurden auch bei pH = = 8,5—9,5 durchgeführt; die gemessenen Werte sind in Tab. 2 zu finden. Abb. 3 stellt diese Meßergebnisse im log D — log $[NO_3^-]$-Diagramm dar.

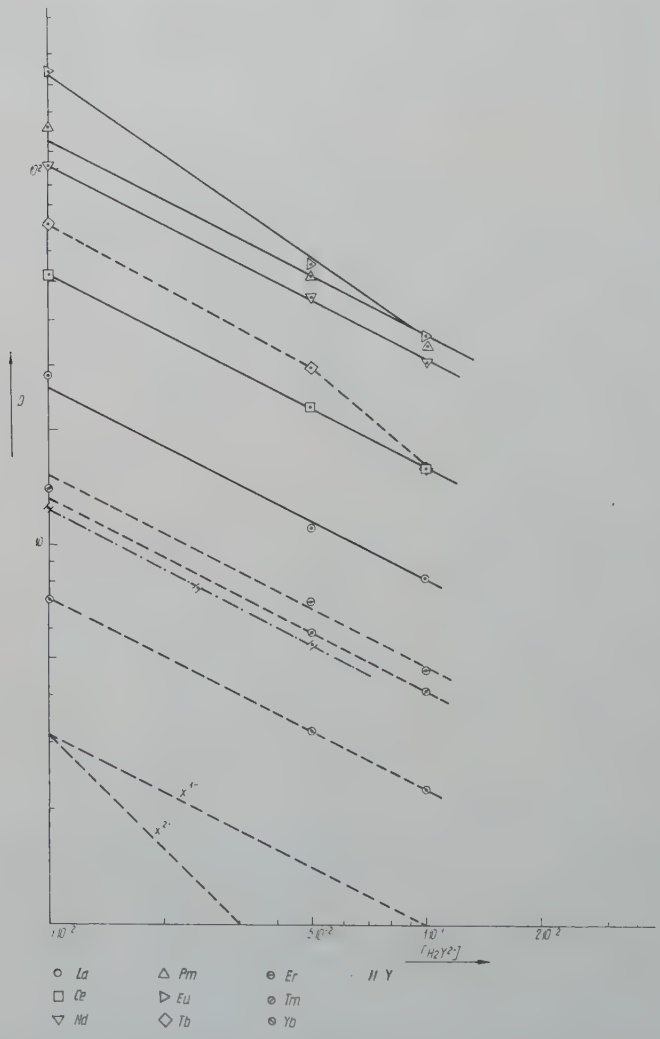


Abb. 4. Verteilungskoeffizienten der Seltenerdmetalle zwischen ÄDTA-beladenem Dowex-1 und ÄDTA-Lösungen bei pH = 4,5

2. Die Versuche an ÄDTA-gesättigten Austauschersäulen

Bei pH = 4,5 und Zimmertemp. wurde das Anionenaustauschverhalten der Seltenerdmetalle in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an ÄDTA-beladenen Austauschersäulen untersucht, indem die Volumsverteilungskoeffizienten

dieser Metallkomplexe zwischen Austauscher und ÄDTA-Lösungen verschiedener Konzentration bestimmt wurden. Während des gesamten Austauschvorganges verblieb der Austauscher im Gleichgewicht mit H_2Y^{2-}-Ionen, die als einzige Anionen in Austauscher und Lösung vorhanden waren, wenn man von den ÄDTA-Komplexen des (trägerfrei oder mit geringer Trägerbelastung vorliegenden) Metalls absieht. Für die Vorbehandlung des Austauschers, das Aufsetzen der Radioelementkomplexe auf die Harzsäule und ihre Elution aus der Säule wurden folgende Lösungen angewandt: $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ m Na_2H_2Y, $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ m Na_2H_2Y und $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ m Na_2H_2Y. Tab. 3 enthält die Werte der auf Grund von experimentellen Daten berechneten Verteilungskoeffizienten (D), in Abb. 4 sind die D-Werte als Funktion der Konzentration der Eluierlösung dargestellt.

Diskussion der Ergebnisse

1. *Das Verhalten der ÄDTA-Komplexe der Seltenen Erden an nitratbeladenen Austauschersäulen bei pH = 5 (Tab. 1, Abb. 2)*

Der Massenwirkungsausdruck für das Austauschgleichgewicht zwischen einem Anionenaustauscher und verd. Lösungen, die nur eine Art von Ionen enthalten, welche dem Austausch unterliegen, führt zu der Beziehung

$$\mathrm{d} \log D / \mathrm{d} \log [A^{a-}] = -\mathrm{n}/a$$

wo D das Gleichgewichtsverhältnis der Volumskonzentrationen der adsorbierten Ionen in Austauscher und Lösung darstellt, in dem hier betrachteten Falle also den Volumsverteilungskoeffizienten des untersuchten Radioelementes in Form seines ÄDTA-Komplexes mit der Ladungszahl $-\mathrm{n}$; $[A^{a-}]$ — die Konzentration der Gegenionen in Lösung, gegen welche die am Austauscher adsorbierten Komplexionen austauschen, in unserem Falle also die Konzentration der Nitrationen in der Eluierlösung.

In Abb. 2 wurden die log D-Werte gegen die log $[A^{a-}]$-Werte aufgetragen, die Neigung der so gebildeten Kurve gibt also direkt die Ladungszahl $-\mathrm{n}$ der Komplexe an, die für die Aufnahme in den Austauscher bestimmend sind (vgl. Fußnote 9). Wie man aus der Abb. 2 entnehmen kann, werden die Seltenen Erden bei pH = 5 erwartungsgemäß in Form ihrer ÄDTA-Komplexe mit der Ladungszahl -1, denen ganz allgemein die Struktur LnY^- zuzuschreiben ist, in den Anionenaustauscher aufgenommen.

Die Kurve des Eu sei gesondert betrachtet. Im Bereich der verdrängenden Nitratkonzentrationen $[NO_3^-] = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l — $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l entspricht die Neigung der d log D/d log $[NO_3^-]$-Kurve genau dem Werte -1, was eindeutig für eine Ladungszahl -1 des Eu-Komplexes (EuY^-) spricht. Verwendet man Eluierlösungen mit höheren Nitratkonzentrationen, so wird die Kurve steiler, ihre Neigung beträgt $-1{,}32$. Dies kann einen Hinweis darauf bilden, daß in diesem Konzentrationsintervall neben den einwertigen auch Eu-ÄDTA-Komplexe mit der Ladungszahl -2 am Austauschvorgang teilnehmen. Tatsächlich ist Eu

das einzige Seltenerdmetall, das in der Wertigkeitsstufe + 2 Salze bildet, die in schwach saurer Lösung verhältnismäßig stabil sind; Sm und Yb haben eine geringere Tendenz zur Bildung solcher Salze. Unsere Erfahrung zeigt ferner, daß die D-Werte für Eu in verd. Nitratlösungen durch-

Tabelle 1. Verteilungskoeffizienten der Seltenen Erden in Form ihrer ÄDTA-Komplexe zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex 1X4 und Nitratlösungen mit einem ÄDTA-Gehalt von 0,2—2% bei pH = 5

S. E.	NO_3^- Mol/Liter	H_2Y^{2-} Mol/Liter	D
La	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	3,2
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	17,8
	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	35,2
Ce	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	4,2
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	19,3
	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	40,3
Nd	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	4,6
	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	11,8
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	21,8
Pm	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	6,6
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	36,7
	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	74,0
Eu	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	6.0
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	50,6
	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	100,0
Tb	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	3,2
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	16,0
	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	34,6
Er	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	3,1
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	14,7
	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	31,3
Tm	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	2,7
	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	5,3
	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	26,2
Yb	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	2,6
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	13,3
	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	25,4

weg etwas tiefer lagen als die in Abb. 2 dargestellten, sobald die Lösung des Eu-Isotops vor der Komplexbildung mit starker HNO_3 behandelt wurde.

An anderer Stelle (vgl. Fußnote 7) ist auf die Abhängigkeit der Elutionsgeschwindigkeit der Metallkomplexe von dem ÄDTA-Gehalt der eluierenden Nitratlösung hingewiesen worden, insbesondere auf die Notwendigkeit, allzu hohe ÄDTA-Zusätze zu vermeiden, weil diese die Interpretation der Neigung der $\log D/\log [NO_3^-]$-Kurven erschweren. Im

Zusammenhang damit sei betont, daß bei Verwendung von Radioisotopen mit Trägerbelastung die Nitratlösung, in der das Isotop auf die Harzsäule aufgesetzt und eluiert wird, genügend ÄDTA enthalten muß, um das gesamte Metall in die Komplexform zu verwandeln. Anderenfalls wird bei Komplexen mit geringen *D*-Werten das Elutionsmaximum über einen breiten Elutionsbereich verschmiert, während Komplexe mit mittleren und hohen *D*-Werten gleich zu Beginn der Elution ein zusätzliches Aktivitätsmaximum aufweisen, das von Metallionen herrührt, die infolge von ÄDTA-Mangel nicht zu Komplexen gebunden wurden.

2. *Das Verhalten der La-ÄDTA- und Nd-ÄDTA-Komplexe an nitratbeladenen Austauschersäulen bei pH = 8,5—9,5 (Tab. 2, Abb. 3)*

Beide ÄDTA-Komplexe werden bei höheren pH-Werten (pH = 9,5 für La und 8,5 für Nd) bedeutend stärker in den Austauscher aufgenommen

Tabelle 2. Verteilungskoeff. von La und Nd bei pH = 8,5 und 9,5

S. E.	NO_3^- Mol/Liter	H_2Y^{2-} Mol/Liter	pH	*D*
La	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	9,5	33
	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	9,5	66,6
Nd	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	8,5	10,2; 9,8
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	8,5	19,5; 20,7
	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	8,5	69

als bei pH = 5. Bei pH = 9.5 bildet La einen einwertig-negativen Komplex, die Neigung der log *D*/log [NO_3^-]-Kurve bei diesem Wert verläuft genau parallel zur Neigung bei pH = 5. Im Gegensatz zu diesem Verhalten der La-ÄDTA-Komplexe zeigt die log *D*/log [NO_3^-]-Kurve für die Nd-ÄDTA-Komplexe bei pH = 8,5 einen steileren Verlauf; ihre Neigung beträgt 1,45 und läßt schließen, daß bei diesem pH-Wert auch Nd-ÄDTA-Komplexe mit der Ladungszahl —2 am Austauschvorgang teilnehmen. Im Zusammenhang mit der bedeutend schwächer basischen Natur des Nd ($K_{La(OH)_3} = 1{,}0 \cdot 10^{-19}$; $K_{Nd(OH)_3} = 1{,}9 \cdot 10^{-21}$) liegt die Annahme nahe, daß bei pH = 8,5—9.5 auch die Art $Nd(OH)Y^{2-}$ in Lösung vorhanden ist, und zwar in beträchtlicher Konzentration.

Ganz allgemein scheinen diese Meßwerte auf gewisse Vorteile hinzuweisen, die insbesondere für die Trennung der Seltenen Erden in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an stark basischen nitratbeladenen Anionenaustauschern im Bereich höherer pH-Werte erwachsen. So z. B. beträgt bei einer Konzentration der eluierenden Nitratlösung $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l der Trennfaktor für Nd und La bei pH = 5 nur etwa 1,4, dagegen bei pH = 8,5—9,5 etwa 4,4. Die Möglichkeit, in diesem pH-Bereich exakte

Trennungen der Seltenen Erden in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an Anionenaustauschern durchzuführen, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

3. *Das Verhalten der ÄDTA-Komplexe der Seltenen Erden an ÄDTA-beladenen Austauschersäulen bei pH = 4,5 (Tab. 3, Abb. 4)*

Wie aus Abb. 4 zu ersehen ist, werden die Seltenen Erden aus ÄDTA-Lösungen als Komplexe mit der Ladungszahl -1 (LnY^-) in den ÄDTA-

Tabelle 3. Verteilungskoeffizienten der Seltenen Erden in Form ihrer ÄDTA-Komplexe zwischen ÄDTA-beladenem Dowex 1X4 und ÄDTA-Lösungen bei pH = 4,5

S. E.	H_2Y^{2-} Mol/Liter	D
La	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	8,3
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	10,9
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	28,0; 28,8
Ce	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	16,0
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	23,3
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	51,7
Nd	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	30,4
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	45,5
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	109,9
Pm	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	33,8
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	52,0
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	128,0
Eu	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	35,7
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	55,0; 54,2
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	182,0; 185,0
Tb	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	16,5; 16,2
	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	21,3
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	30,4; 29,0
	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	43,0
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	71,5
Er	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	4,7
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	7,2
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	14,7
Tm	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	4,2
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	5,9
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	14,6
Yb	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	2,3
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	3,2
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	7,2

gesättigten Anionenaustauscher aufgenommen. Eine gewisse Sonderstellung nimmt in dieser Hinsicht das Terbium ein. Während die Neigung der Tb-Kurve im $\log D/\log [H_2Y^{2-}]$-Diagramm innerhalb des Konzentrationsbereiches der eluierenden Lösung $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l H_2Y^{2-} bis

$5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l H_2Y^{2-} genau $-0{,}5$ beträgt und von der Existenz von Tb-Komplexen mit der Ladungszahl -1 zeugt (TbY^-), weist die Kurve im anschließenden höheren Konzentrationsbereich $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l bis $1 \cdot 10^{-1}$ Mol/l H_2Y^{2-} eine Neigung von genau -1 auf, was eine Ladungszahl von -2 anzeigt. Tb bildet jedoch keine Verbindungen in der Wertigkeitsstufe 2. Vierwertig tritt es ausschließlich in seinem Dioxyd TbO_2, nicht aber in Salzen auf; daher muß auch die Annahme fallengelassen werden, daß der steile Abschnitt der Tb-Kurve aus der Überlagerung von zwei Prozessen resultiert, nämlich der Elution der Tb-Komplexe TbY^- und dem Ausfluß aus der Harzsäule eines neutralen Komplexes $(TbY)^\circ$ mit einem Verteilungskoeffizienten > 1, zumal selbst bei Verwendung sehr verd. Eluierlösungen die Existenz eines Neutralkomplexes, die sich in einem Aktivitätsmaximum in den frühesten Eluatsfraktionen äußern müßte, niemals beobachtet wurde. Wir vermuten, daß der Kurvenabschnitt im Konzentrationsbereich $1 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l H_2Y^{2-} die wirklichen Austauschverhältnisse wiedergibt, während bei höheren ÄDTA-Konzentrationen zusätzliche und nicht geklärte Effekte auftreten, wie dies an anderer Stelle für Th-ÄDTA-Komplexe angenommen werden mußte (vgl. Fußnote 9).

4. *Verteilungskoeffizienten und Stabilitätskonstanten der Seltenerd-ÄDTA-Komplexe (Abb. 5)*

Die Stabilitätskonstanten der ÄDTA-Komplexe der Seltenen Erden steigen mit sinkender Basizität der Elemente an, und zwar insgesamt vom La zum Lu um etwa 5 Größenordnungen ($\log K_{kLa} = 15{,}14$; $\log K_{kLu} = 20{,}07$); von Element zu Element beträgt der Anstieg im Mittel $10^{0{,}377}$ (vgl. Fußnote 1). Auf dieser Grundlage basiert u. a. die bekannte Methode der Auftrennung eines Seltenerdgemisches an einem mit Cu als Zwischenkomplexbildner beladenen Kationenaustauscher. Dabei verlassen die S. E. den Austauscher in der Reihenfolge vom Lu zum La, d. h. nach abfallendem Werte ihrer Stabilitätskonstanten (vgl. Fußnote 8). Diese Elutionsfolge wird im Prinzip durch die Reihenfolge bestimmt, in der die S. E. durch Cu-Ionen aus ihren Komplexen verdrängt werden, was um so leichter geschieht, je weniger stabil der S. E.-Komplex ist. Für die Adsorption der leichteren (schwächere Komplexe bildenden) S. E.-Kationen durch den Kationenaustauscher bestehen also günstigere Bedingungen. Man kann daher im angeführten Falle die Größe der Stabilitätskonstanten der S. E.-ÄDTA-Komplexe für die Elutionsreihenfolge der Seltenen Erden aus einem Kationenaustauscher indirekt verantwortlich machen. Über die Beziehung zwischen der Größe der Stabilitätskonstante und der Stärke der Aufnahme der Komplexe in den Austauscher kann im Falle eines Kationenaustauschers naturgemäß nichts ausgesagt werden.

Andererseits ergeben Untersuchungen an Anionenaustauschern, daß die Größe der Stabilitätskonstante von Metall-ÄDTA-Komplexen für die Stärke der Aufnahme dieser Komplexe in den Anionenaustauscher nicht maßgeblich ist (vgl. Fußnote 7). Abb. 5 gestattet einen Einblick in die für Seltenerd-ÄDTA-Komplexe geltenden Beziehungen. Es sind auf der Abszissenachse die Logarithmen der Stabilitätskonstanten, auf der Or-

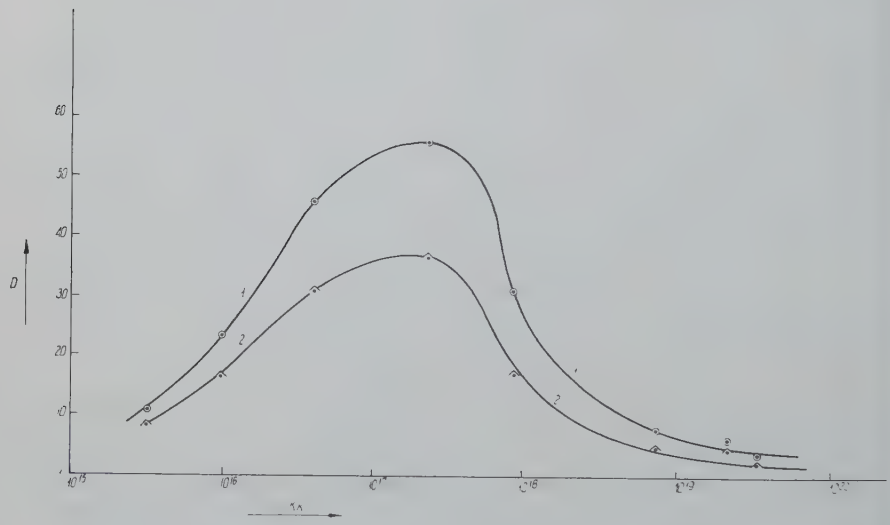


Abb. 5. Änderung der Verteilungskoeffizienten der Seltenerd-ÄDTA-Komplexe mit der Stabilitätskonstante. Werte für ÄDTA-beladenen Austauscher. Konzentration der Eluierlösung:
$5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Na_3H_2Y (Kurve 1)
$1 \cdot 10^{-1}$ Mol/l Na_2H_2Y (Kurve 2)

dinatenachse die Werte der entsprechenden Verteilungskoeffizienten der untersuchten S. E.-ÄDTA-Komplexe aufgetragen und zwar bei den Konzentrationen der Eluierlösung: $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l H_2Y^{2-} (Kurve 1) und $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l H_2Y^{2-} (Kurve 2). Im Bereich der leichten S. E. wächst die Stärke der Aufnahme durch den Anionenaustauscher mit wachsender Stabilitätskonstante, erreicht beim Eu (möglicherweise beim nicht untersuchten Gd) einen maximalen Wert, sinkt dann steil zum Tb und Er ab und verläuft weiter recht flach. Einen ähnlichen Verlauf zeigt auch die Abhängigkeit zwischen D und K_k bei der Elution mit Nitratlösungen an nitratgesättigten Anionenaustauschern.

Abb. 5 zeigt recht eindrucksvoll, daß die Adsorption der S. E.-ÄDTA-Komplexe nicht durch die Stabilitätskonstanten maßgeblich bestimmt wird. Zwar steigen vom La bis zum Eu (oder Gd) sowohl die D-Werte, wie auch die K_k-Werte an, doch widersprechen die Beziehungen bei den

schweren S. E., wo die K_k-Werte weiter ansteigen, während die D-Werte stark absinken, einem ursächlichen Zusammenhang.

5. *Verteilungskoeffizienten und Chelatstruktur (Abb. 6—8, Tab. 4)*

Der Anstieg der Stabilitätskonstanten der S. E.-ÄDTA-Komplexe erfährt im Bereich der Triade Sm, Eu und Gd eine Hemmung, die von *Wheelwright, Spedding* und *Schwarzenbach*[1] durch sterische Behinderung bei der Koordination aller 4 Carboxylatgruppen des ÄDTA-Anions rund um das mit steigender Atomzahl immer kleiner werdende S. E.-Kation

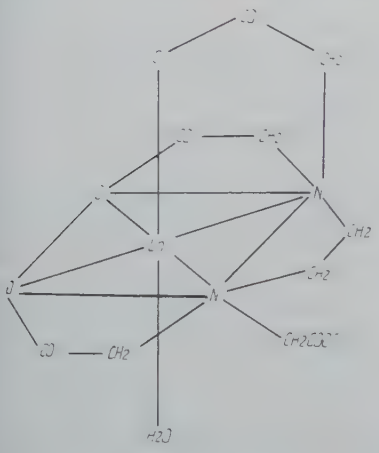


Abb. 6. Strukturmodell der ÄDTA-Komplexe der leichten Seltenen Erden

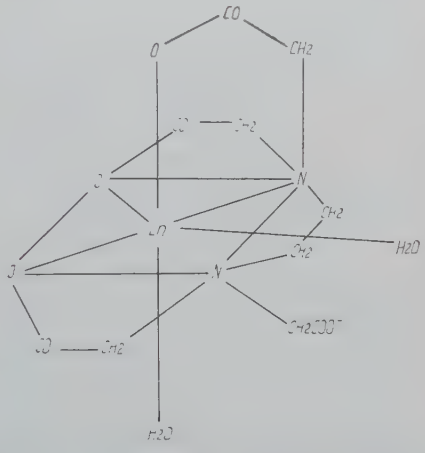


Abb. 7. Strukturmodell der ÄDTA-Komplexe der schweren Seltenen Erden

erklärt wurde. Demnach wirkt das ÄDTA-Ion bis zum Gd als sechszähnige, jedoch den schwereren S. E. gegenüber nur als fünfzähnige Gruppe, wobei die 6. Koordinationslage der schwereren S. E. durch ein Wassermolekül besetzt wird. Diese Überwindung der sterischen Koordinationsbehinderung hinter dem Gd ermöglicht einen weiteren Anstieg der Stabilitätskonstante.

Moeller, Moss und *Marshall*[3] haben im Infrarotspektrum der Säure $H[Nd(enta)]xH_2O$ eine Absorptionsbande bei 1600 cm^{-1} gefunden, die komplexgebundenen —COO^--Gruppen entspricht, und eine zweite bei 1672 cm^{-1}, die von der Anwesenheit einer teilweise assoziierten —COOH-Gruppe zeugt. Die relativen Intensitäten beider Banden sowie Ergebnisse der thermischen Analyse führten zu dem Schluß, daß in der genannten Verbindung ein fünfzähniges Chelat vorliegt, während die sechste Koordinationsstelle des Nd durch ein Wassermolekül abgesättigt ist.

Demnach müßte zum Zwecke der Überwindung der sterischen Hinderung im Bereich des Sm-Gd-Plateaus hinter dem Gd die Öffnung einer zusätzlichen Koordinationsbindung erfolgen, unter Ausbildung eines vierzähnigen Chelates mit zwei freien —COO^--Gruppen und Besetzung einer weiteren Koordinationslage des Metalls durch ein Wassermolekül, d. h. die Öffnung einer Me-O-Bindung.

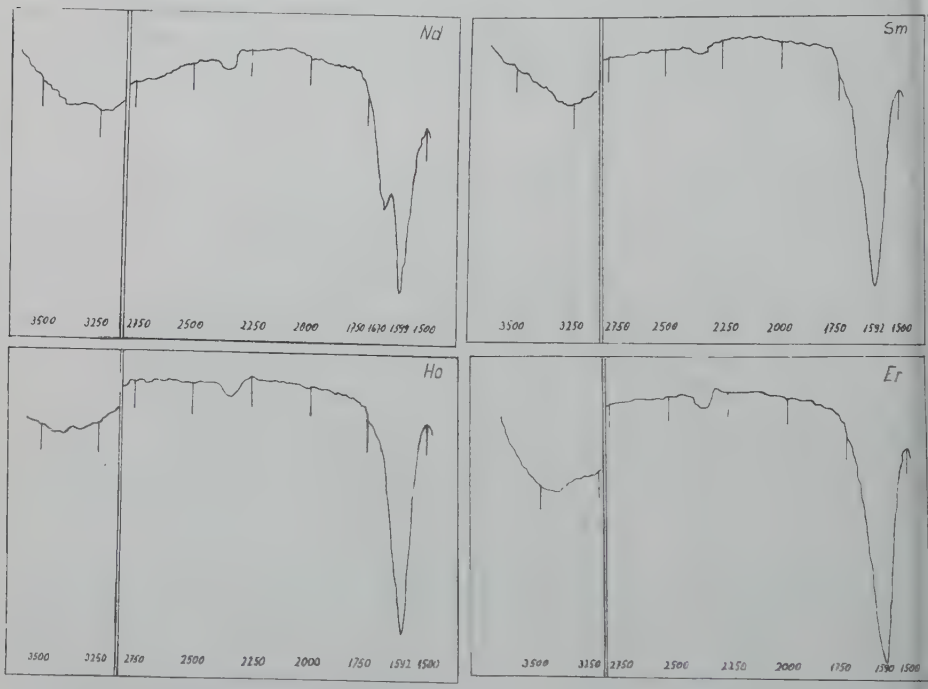


Abb. 8. Infrarotspektren der ÄDTA-Komplexe von Nd, Sm, Ho und Er

Betts und *Dahlinger*[10] kamen auf Grund von Entropiemessungen zu dem Schluß, daß hinter dem Gd eine Konfigurationsänderung durch Öffnung eines der Me-N-Ringe unter Ausbildung eines vierzähnigen Chelates und Anschluß eines zweiten koordinativ gebundenen Wassermoleküls stattfindet. Demgemäß würde die Struktur der Chelate bis etwa Gd der Abb. 6, die der weiteren S. E.-Chelate der Abb. 7 entsprechen.

Wir haben nun die Komplexsäuren $H[Ln(enta)]xH_2O$ für Nd, Sm, Ho und Er dargestellt und ihre IR-Spektren aufgenommen. In Abb. 8 sind die für die Deutung maßgebenden Gebiete wiedergegeben. Wie daraus ersichtlich ist, entspricht das IR-Spektrum des Nd-ÄDTA-Komplexes

[10] *R. H. Beets* und *O. F. Dahlinger*, Canad. J. Chem. **37**, 91 (1959).

genau dem von *Moeller, Moss* und *Marshall*[3] erhaltenen Bilde. Im Gegensatz dazu sind die Absorptionsbanden der Komplexe des Sm, Ho und Er im Gebiete 1550 cm^{-1}—1700 cm^{-1} zwar breiter als die Banden des Nd, weisen jedoch kein zusätzliches Maximum auf. Dies bedeutet keineswegs, daß sie als ausschließlich komplexgebundenen Carboxylgruppen zugehörig gedeutet werden müssen, doch bieten sie auch keinen Anhaltspunkt für die Annahme einer Existenz von zwei freien Carboxylgruppen. Andererseits kann die von *Betts* und *Dahlinger*[10] angenommene Aufsprengung einer Me-N-Bindung im Chelat (Abb. 7) möglicherweise den Gang der *D*-Werte der ÄDTA-Komplexe der schweren S. E. erklären.

Tabelle 4. Abnahme der Ionenradien und der Verteilungskoeffizienten der S. E.-ÄDTA-Komplexe (hinter Gd)

S. E.	Differenzen der Ionenradien Å	Differenzen der Verteil. Koeff. $5 \cdot 10^{-3}$m H_2Y^{2-}	$1 \cdot 10^{-2}$m H_2Y^{2-}
Eu—Tb	0,04	25	110
Tb—Er	0,05	23	58
Er—Tm	0,00	1,2	0,1
Tm—Yb	0,04	2,6	7,4

Zu diesem Zwecke müßte man annehmen, daß das zweite Wassermolekül, welches die hinter Gd freigewordene Koordinationslage des S. E.-Metalls besetzt, mit der „freien" COO^--Gruppe eine Wasserstoffbrücke bildet; diese innermolekulare Wasserstoffbrücke würde eine Abschwächung des anionischen Charakters des Komplexes bewirken, was sich in einer Verminderung der Aufnahme des Seltenerd-Komplexes in den Anionenaustauscher ausdrücken müßte. Dieser Effekt würde sich mit zunehmender Ionenkontraktion des S. E.-Metalls und dem damit verbundenen Anstieg der Stabilitätskonstante in wachsendem Maße bemerkbar machen und fortschreitend eine Abnahme der Volumsverteilungskoeffizienten bewirken. Eben dieses Verhalten wurde in unseren Versuchen beobachtet.

Wenn man die Differenzen der Ionenradien und die Differenzen der Volumsverteilungskoeffizienten (hinter Gd) miteinander vergleicht, so läßt sich jedenfalls qualitativ ein paralleler Verlauf feststellen (Tab. 4).

6. *Die Möglichkeit radiochemischer Trennungen (Abb. 9)*

Das Austauschverhalten der ÄDTA-Komplexe der Seltenen Erden an einem ÄDTA-beladenen Anionenaustauscher ermöglicht die radiochemische Trennung von Seltenen Erden, deren Verteilungskoeffizienten genügend weit auseinanderliegen. Dies wurde von einem Versuch bestätigt, dessen Ergebnis in Abb. 9 dargestellt ist. Das Gemisch der Radioelemente ^{144}Ce, $^{152-154}Eu$ und ^{175}Yb wurde aus einer Harzsäule (Höhe

24,5 cm, Durchmesser 3,2 mm) mit ÄDTA ($5 \cdot 10^{-2}$ m) eluiert. Über weitere Versuche dieser Art wird an anderer Stelle berichtet[11].

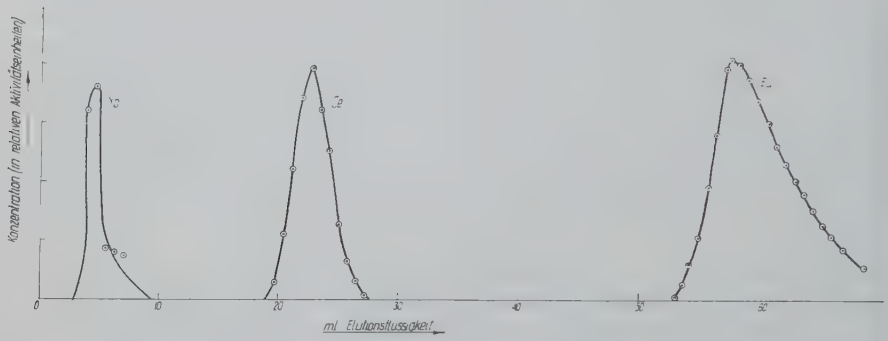


Abb. 9. Trennung von Eu, Yb und Ce in Form ihrer ÄDTA- Komplexe an Dowex-1 X 4

Der Autor dankt den Herren Dipl.-Ing. *Zdisław Kowalski* und *Ryszard Henrych* für die Konstruierung des automatischen Tropfenzählers. Besonderer Dank gebührt Herrn Chemie-Techniker *Wiesław Zulczyk* sowie Frl. Chemie-Techniker *Zuzanna Laskowska* für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

[11] *M. Wald,* Nukleonika **6**, (1961) (im Druck).

Reaktionen des 2,2-Dimethylcyclohexadienons, 3. Mitt.:[1]

Umsetzung mit Phenyllithium

Von

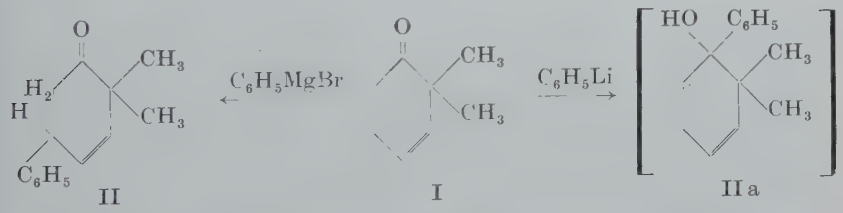
F. Wessely*, H. Budzikiewicz und **H. Janda**

Aus dem Organisch-chemischen Universitätsinstitut, Wien

(Eingegangen am 6. März 1961)

Phenyllithium wird zum Unterschied von Phenylmagnesiumbromid an das 2,2-Dimethylcyclohexadienon nur in 1,2-Stellung addiert. Das danach zu erwartende Reaktionsprodukt IIa wurde aber nicht isoliert, sondern vielmehr Umwandlungsprodukte dieser Verbindung (IX, XV, XVI). Sie entstehen durch Oxotropie, Prototropie und durch einen H^+-katalysierten Dismutationsvorgang. Die Untersuchungen zeigen einen Weg auf, von 2,2-disubstituierten Cyclohexadienonen durch Einwirkung von Li-organischen Verbindungen zu in den Stellungen 1, 2, 3 substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen zu kommen.

In einer früheren Arbeit[1] haben wir über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 2,2-Dimethylcyclohexadienon (I) berichtet. Es trat hiebei, wie zu erwarten war, 1,4-Addition des Reagens an das konjugierte Carbonylsystem ein (II).



Von Interesse war nun, wie das Dienon I mit Phenyllithium reagieren würde, da Li- und Mg-organische Reagenzien bei der Umsetzung mit

* Herrn Prof. *Karl Freudenberg* zum 75. Geburtstag.

[1] 2. Mitt.: *H. Budzikiewicz* und *H. Janda*, Mh. Chem. **91**, 1043 (1960).

Chinolacetaten in einigen Fällen unterschiedliche Reaktionsprodukte ergaben[2–6].

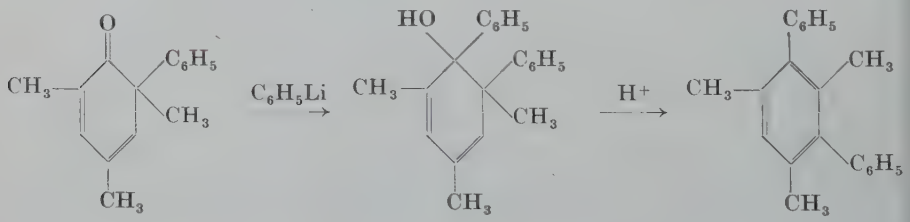
p-Chinole und ihre Acetate liefern mit Li-organischen Verbindungen durchwegs 1,2-Additionsprodukte, während mit *Grignard*schen Reagenzien sowohl 1,2- als auch 1,4-Addition beobachtet wurde. Bei o-Chinolacetaten konnte auch mit den Li-organischen Verbindungen bisher nur 1,4-Addition beobachtet werden; das gleiche finden wir bei dem einzigen bisher untersuchten o-Chinondiacetat[7].

Von Na-organischen Verbindungen, die man noch zu Vergleichszwecken heranziehen könnte, wurde Na-Acetylid untersucht. Dieses zeigt bei p-Chinolacetaten 1,2-Addition, in der o-Reihe hauptsächlich 1,4- neben wenig 1,2-Addition[8].

Zn-Organische Verbindungen (*Reformatski*) zeigen in der p-Reihe 1,2-, in der o-Reihe 1,4-Addition[9].

Was die 2,2-Dialkyl- bzw. 2-Alkyl-2-arylsubstituierten Cyclohexadienone betrifft, konnten wir in der Literatur nur zwei Beispiele beschrieben finden:

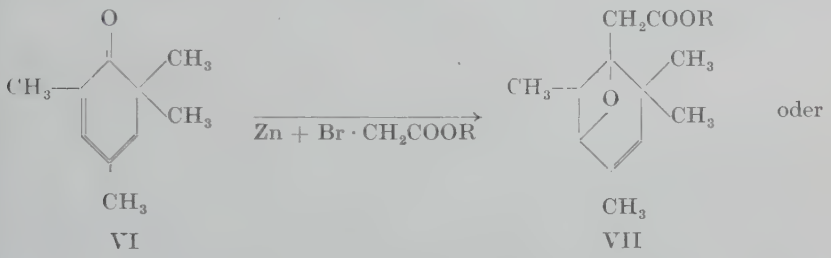
Das 2,4,6-Trimethyl-2-phenylcyclohexadienon (III) gibt bei der Reaktion mit einem Mol C_6H_5Li einen Stoff, dem auf Grund des IR-Spektrums und vor allem wegen der Tatsache, daß er sich unter Säurekatalyse zu einem m-Terphenylderivat (V) umlagern läßt, die Konstitution IV zugeschrieben wird[4]. Weiters wurde das 2,2,4,6-Tetramethylcyclohexadienon (VI) untersucht.



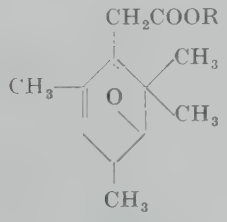
Bei der *Darzens*-Reaktion lieferte es das erwartete 1,2-Additionsprodukt, bei der *Reformatski*-Reaktion hingegen entsteht ein Produkt, dem die Struktur VII oder VIII zugeschrieben wird. *Schmitt*[10] nimmt eine intra-

[2] *F. Wessely, L. Holzer* und *H. Vilcsek*, Mh. Chem. **83**, 1253 (1952).
[3] *F. Wessely, L. Holzer* und *H. Vilcsek*, Mh. Chem. **84**, 655 (1953).
[4] *F. Wessely, L. Holzer, F. Langer, E. Schinzel* und *H. Vilcsek*, Mh. Chem. **86**, 831 (1955).
[5] *E. Schinzel* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **86**, 912 (1955).
[6] *O. Polansky, E. Schinzel* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **87**, 24 (1956).
[7] *F. Wessely* und *J. Kotlan*, Mh. Chem. **84**, 124 (1953).
[8] *F. Wessely, E. Zbiral* und *E. Lahrmann*, Chem. Ber. **92**, 2141 (1959).
[9] *A. Siegel* und *H. Keckeis*, Mh. Chem. **84**, 910 (1953).
[10] *J. Schmitt*, Ann. Chem., **547**, 256 (1941).

molekulare Ätherbindung an, da bei der Decarboxylierung der freien Säure eine Verbindung entsteht, die die Sauerstoffunktion als Oxogruppe enthält. Da er für die Addition der zinkorganischen Verbindung in Analogie zu der oben erwähnten Glycidestersynthese eine 1,2-Addition postuliert, ist die Entstehung eines Ketons nur möglich, wenn der Sauerstoff an eines der allylständigen C-Atome wandert.



VI VII



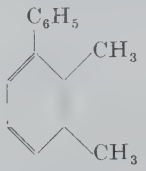
VIII

Aus dem bisher Gesagten war also nicht zu ersehen, wie sich das 2,2-Dimethylcyxlohexadienon (I) gegenüber C_6H_5Li verhalten würde. Die bisherigen Versuche zeigen, daß die Verhältnisse wegen des Eintritts von Umlagerungen kompliziert liegen. Sie sind deshalb nur als Vorversuche zu werten, zeigen aber, daß vorwiegend 1,2-Addition eintritt.

Setzt man I mit überschüssigem C_6H_5Li um, zersetzt das Reaktionsgemisch mit wäßriger NH_4Cl-Lösung und säuert hierauf mit verd. HCl an, so erhält man nach Abtrennung des aus C_6H_5Li entstandenen Phenols und Biphenyls ein öliges Reaktionsprodukt, in dem sich IR-spektroskopisch Hydroxyl- und Carbonylgruppen nachweisen lassen. Man kann auch aus dem Reaktionsgemisch ein Keton als Dinitrophenylhydrazon abscheiden. Dieses ist aber nicht identisch mit dem Dinitrophenylhydrazon des durch Einwirkung von C_6H_5MgBr auf I entstandenen Ketons II. Es hat also mit C_6H_5Li keine 1,4-Addition wie mit C_6H_5MgBr stattgefunden.

Versucht man eine Trennung des Gemisches mit *Girard*-P-Reagens, so erhält man aus dem wasserlöslichen Hydrazon bei der Spaltung mit verd. Säure kein Keton, sondern einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ vom Schmp. 41—42°. Auf Grund des UV- und IR-Spektrums war es wahrscheinlich, daß es sich bei dem Kohlenwasserstoff um ein Dimethyldiphenyl handelte. Da von den isomeren Dimethyldiphenylverbindungen

mit einem unsubstituierten Phenylkern nur das 3,4-Dimethyl-diphenyl[11] als kristallisierte Substanz (Schmp. 33°) beschrieben war, synthetisierten wir diese Verbindung; sie war aber mit unserem Produkt nicht identisch.



IX

Das 2,3-Dimethyl-diphenyl IX, dessen UV-Spektrum[12] mit dem unserer Verbindung gut übereinstimmt, ist in der Literatur[13] als Öl beschrieben. Der angegebene Brechungsindex ($n_D = 1{,}5845$) stimmte aber mit dem einer unterkühlten Schmelze unserer Verbindung ($n_D = 1{,}5842$) überein. Da die Autoren angeben, daß das von ihnen dargestellte Produkt nur schwer zu reinigen sei und es möglicherweise aus diesem Grund nicht kristallisiert erhalten wurde, synthetisierten wir diese Verbindung anders. Wir diazotierten 2,3-Dimethylanilin und kuppelten nach *Gomberg* und *Bachmann*[14] mit Benzol. Das so erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich nach Schmp. und Misch-Schmp. mit unserem Kohlenwasserstoff als identisch. Das Auftreten dieses Kohlenwasserstoffes IX bei der Zersetzung der *Girard*-P-Verbindung eines Ketons war zunächst sehr auffällig. Weiter unten, S. 628, wird dafür eine Erklärung gegeben.

Zersetzt man das Reaktionsgemisch des Dienons I mit C_6H_5Li nur mit NH_4Cl-Lösung, ohne nachträglich noch anzusäuern, so kann man in dem so gewonnenen Rohprodukt kein Keton nachweisen. Im IR-Spektrum findet man nur OH-Frequenzen. Es lag somit der Schluß nahe, daß an den unterschiedlichen Reaktionsprodukten die Verschiedenheit der Aufarbeitung Schuld getragen habe, und durch Versetzen des mit NH_4Cl-Lösung zersetzten Reaktionsgemisches mit verd. HCl anscheinend eine säurekatalysierte Umlagerung eines zu erwartenden Carbinols in ein Keton eingetreten war.

Wir haben, um diese Annahme zu erhärten, zunächst das durch das IR-Spektrum nachgewiesene, ketonfreie Carbinol nicht rein dargestellt, sondern mit dem Rohprodukt gearbeitet. Zusatz von einigen Tropfen konz. HCl zu einer methanol. Lösung des Carbinols führte in kurzer Zeit zu dem bereits erwähnten 2,3-Dimethyldiphenyl (IX). Schüttelt man aber

[11] *W. Zerweck* und *K. Schütz*, U.S.P. 2 280 504; Chem. Abstr. **36**, P 5658(5) (1942).

[12] *X. Beaven*, Proc. Conference on Molecular Spectroscopy, S. 78, Pergamon Press.

[13] *C. S. Rondestvedt jr.* und *H. S. Blanchard*, J. Org. Chem. **21**, 229 (1956).

[14] *M. Gomberg* und *J. C. Pernert*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1372 (1926).

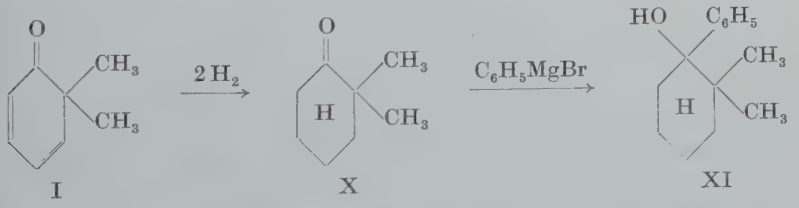
eine äther. Lösung des Rohcarbinols mit einer wäßr. Lösung von NH_4Cl und HCl, so tritt tatsächlich die erwartete Umlagerung in ein Keton ein, das seinerseits mit einigen Tropfen konz. HCl in 2,3-Dimethyldiphenyl übergeführt werden kann.

Man erhält also bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung, die man bei der Einwirkung von C_6H_5Li auf das 2,2-Dimethylcyclohexadienon (I) erhält, abhängig vom p_H der Zersetzungslösung, folgende Reaktionsprodukte:

Ein Carbinol A, ein Keton B und einen Kohlenwasserstoff der Molekularformel $C_{14}H_{14}$ und der bewiesenen Konstitution IX; er entsteht sowohl aus dem Carbinol als auch aus dem Keton, für die beide Molekularformeln mit 14 C-Atomen wahrscheinlich waren.

Wir sprechen hier von einem Carbinol A und einem Keton B und wollen damit zum Ausdruck bringen, daß diese zwei Stoffe von uns nicht rein dargestellt wurden. Wir haben wegen ihrer Empfindlichkeit nur die Konstitution von stabilen Endprodukten festgestellt, die aus ihnen als Rohprodukten in guter Ausbeute entstehen. Diese Umsetzungen erlauben, für die Hauptbestandteile des Carbinols A und des Ketons B genaue Konstitutionsformeln aufzustellen. Wenn wir also im folgenden vom Carbinol und vom Keton sprechen, so meinen wir den Hauptbestandteil des Rohcarbinols A bzw. des Rohketons B, dessen Konstitution sichergestellt wurde. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß sowohl das Carbinol A als auch das Keton B Gemische von Isomeren darstellen. Auf deren Art wird weiter unten eingegangen. Besonders für das Carbinol A ist das Vorliegen einer Mischung sehr wahrscheinlich.

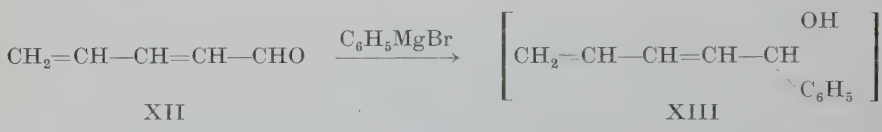
Das Carbinol kann keine tertiäre Hydroxylgruppe enthalten, denn das auf dem folgenden Wege erhaltene perhydrierte Carbinol XI ist mit dem



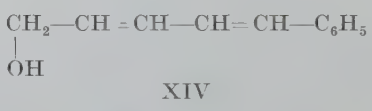
I X XI

Perhydroprodukt des von uns erhaltenen Carbinols A nicht identisch. Dieses mußte eine andere Konstitution mit einer sekundären Hydroxylgruppe besitzen. Dementsprechend ließ sich auch aus der Perhydroverbindung des Carbinols mit Chromsäure ein Keton der sichergestellten Molekularformel $C_{14}H_{18}O$ erhalten, von dem ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon mit einem Schmp. 165—170° dargestellt werden konnte. Dieses erwies sich als nicht identisch mit dem entsprechenden Derivat aus dem perhydrierten Keton B ($C_{14}H_{18}O$).

In alle zunächst etwas verwirrenden Tatsachen konnte qualitativ eine Klärung gebracht werden durch die Berücksichtigung von Ergebnissen, die von anderen Autoren[15] bei der Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf offenkettige Analoga des Dienons I erhalten wurden. Setzt man z. B. 2,4-Pentadienal XII mit C_6H_5MgBr um, so erhält man bei der Aufarbeitung ein Reaktionsprodukt, das nicht durch eine 1,2- oder 1,4-Addition entstanden ist. Man erhält vielmehr die Verbindung XIV, das



XII XIII



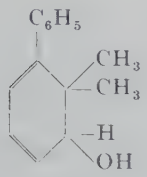
XIV

5-Phenyl-2,4-pentadien-1-ol. Dessen Entstehung erklärt sich durch eine Oxotropie, eine spezielle Art der Anionotropie, die die Verbindung XIII, die als Primärprodukt der Einwirkung zu erwarten ist, unter der Einwirkung von H^+-Ion erleidet. Dies wurde durch den Übergang des auf einem anderen unabhängigen Weg dargestellten XIII in XIV unter dem Einfluß von H^+-Ionen bestätigt.

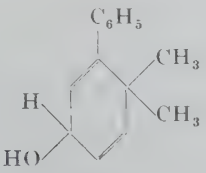
Überträgt man diese Ergebnisse auf unsere cyclische Verbindung I, so könnte dem Carbinol A die Konstitution XV oder XVa zukommen, oder es kann eine Mischung von beiden sein. Die erstere Verbindung entsteht durch eine 5-Kohlenstoff-Oxotropie, die letztere durch eine 3-Kohlenstoff-Oxotropie. Beide Konstitutionen sind mit den Beobachtungen (sekundärer Alkohol, Oxydierbarkeit der Tetrahydroverbindung zu einem Keton) in Einklang. Auch die Dehydratisierung mit Säuren unter Bildung des Kohlenwasserstoffs IX läßt sich von XV durch eine *Wagner*-Eliminierung, von XVa durch eine vinyloge *Wagner*-Eliminierung erklären. Daß in dem Rohcarbinol A eine Verbindung der Konstitution XV in großer Menge enthalten ist, läßt sich auf folgendem Weg beweisen:

Wir haben schon oben erwähnt, daß aus dem Rohcarbinol A nach Hydrierung und darauffolgender Chromsäureoxydation ein Keton erhalten wurde, dessen Dinitrophenylhydrazon den Schmp. 165—170° zeigte. Dieses ist nicht identisch mit dem Dinitrophenylhydrazon des Hauptbestandteiles des perhydrierten Ketons B, dem, wie weiter unten gezeigt wird, die Konstitution XVI zukommt. Damit bleibt also für das Carbinol nur die Konstitution XV übrig.

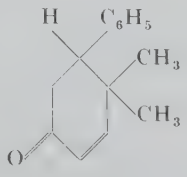
[15] Zusammenfassung: *E. A. Braude*, Quart. Rev. Chem. Soc. **4**, 422 (1950).



XV

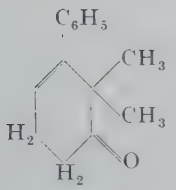


XVa



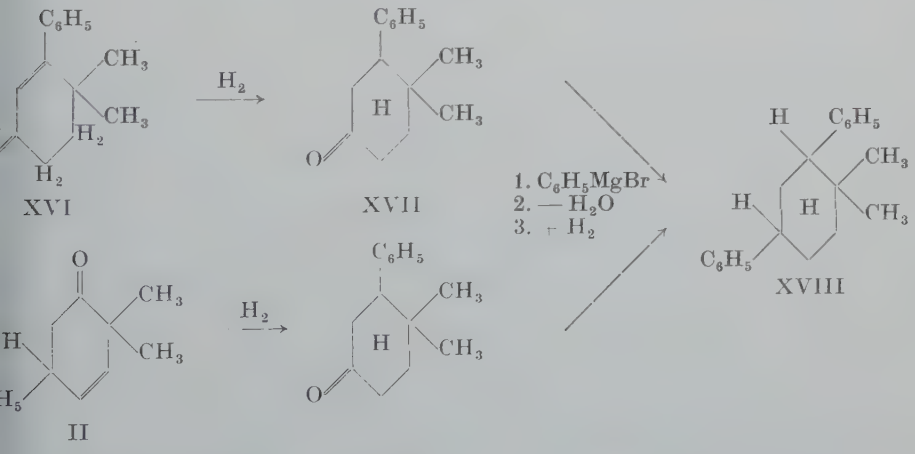
XVIa

Prototropie



XIX

Dem Keton kommt die Konstitution XVI zu. Dies folgt aus der Identität des Kohlenwasserstoffs XVIII, der aus dem Keton XVI und dem in seiner Konstitution II sichergestellten Keton[1] entsprechend dem folgenden Formelschema entsteht:

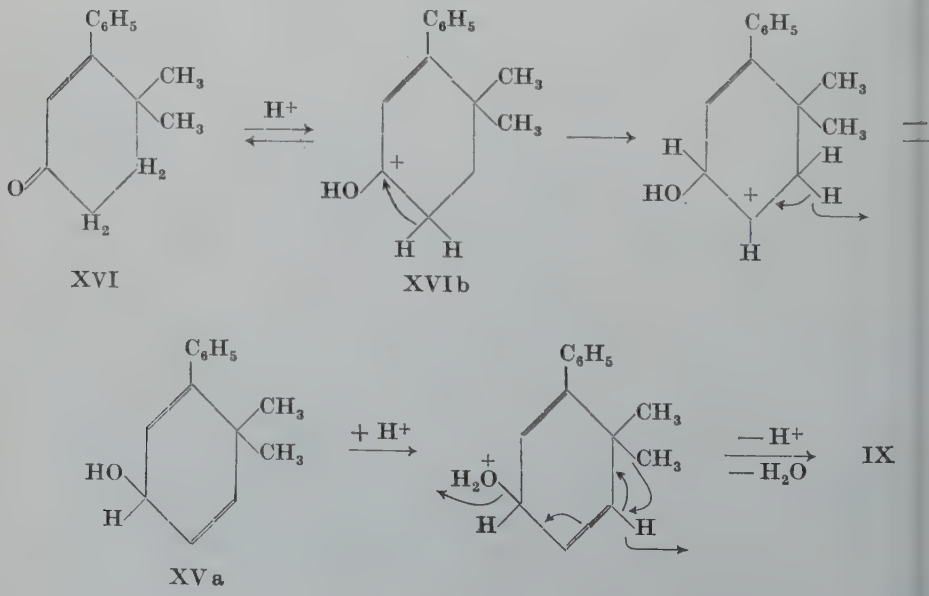


Die auf Grund dieser Umsetzungen noch mögliche Formel XVIa für den Keton B glauben wir auf Grund theoretischer Überlegungen ausschließen zu können; in dem Keton XVI ist wegen der größeren Zahl von Konjugationen die Delokalisationsenergie größer und die Verbindung daher energieärmer. Genau so wenig wie für das Carbinol A können

wir für das Keton B behaupten, daß es einheitlich ist. Es könnte etwas von XIX enthalten sein.

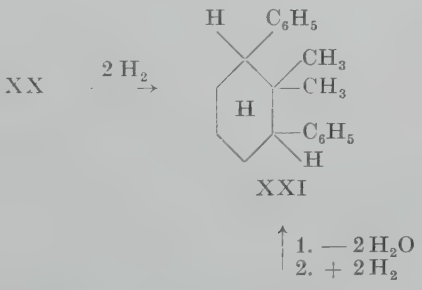
Es bleibt jetzt noch die Frage nach der Entstehung des Ketons zu erörtern. Es ist leicht, dessen Entstehung aus XVa durch eine Prototropie zu erklären. Aus XV könnte es aber nur durch eine Oxotropie, der ein prototroper Vorgang folgt, entstehen. Ob ein solcher tatsächlich erfolgt oder überhaupt möglich ist, kann erst entschieden werden, wenn man im Besitz reiner Carbinole der Formel XV und XVa ist. Wir vermuten, daß aus XV durch eine *Wagner*-Eliminierung leichter der Kohlenwasserstoff IX entsteht. Warum hat aber das Keton die Konstitution XVI und nicht die Konstitution XIX, die sich durch eine einfache Prototropie aus XV ableiten ließe, während XVI eine rückläufige Oxotropie von XV zu XVa verlangt? Hier sind noch weitere Versuche nötig, ehe diese Frage beantwortet werden kann.

Wenn also auch die Entstehung des Carbinols XV und des Ketons XVI prinzipiell ihre Erklärung durch Oxotropie und Prototropie finden kann, bedarf die Bildung des Kohlenwasserstoffs IX noch einer Erörterung. Aus XV entsteht der Kohlenwasserstoff IX, wie eben erwähnt, durch eine *Wagner*-Eliminierung, und wie schon früher erwähnt, kann auch aus XVa durch eine vinyloge *Wagner*-Eliminierung der gleiche Kohlenwasserstoff gebildet werden. Die Entstehung aus dem Keton XVI erfordert aber auf jeden Fall eine Hydridverschiebung und das untenstehende Schema verdeutlicht einen möglichen intramolekularen Mechanismus:



Man wird mit der Annahme wohl nicht fehl gehen, daß das Gleichgewicht zwischen XVI und XVIb praktisch völlig auf der Seite von XVI liegt, oder anders ausgedrückt, daß die Basizität des Carbonylsauerstoffs sehr gering ist. Die irreversiblen Vorgänge aber, die dieser Primärreaktion folgen und zu dem energiearmen Aromaten führen, bedingen, daß die Reaktion unter recht milden Bedingungen quantitativ unter Bildung von IX abläuft.

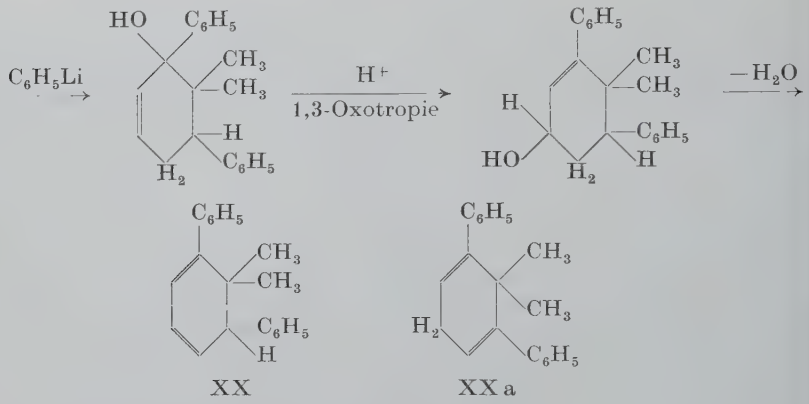
Zum Schluß sei noch erwähnt, daß nach der *Girard*-Trennung aus der Nichtketonfraktion des Reaktionsgemisches von I mit C_6H_5Li in geringer Ausbeute ein Kohlenwasserstoff isoliert werden konnte, dem nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{20}H_{20}$ (XX) zukommt. Dieser muß durch Addition von 2 Molekülen C_6H_5Li an das Dienon I entstanden sein. Das Hydrierergebnis weist auf das Vorliegen zweier aliphatischer Doppelbindungen hin. Dem hydrierten Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{24}$ kommt auf Grund einer Synthese, deren Verlauf durch die folgende Formelreihe dargestellt wird, die Konstitution XXI zu; die Identität wurde durch Misch-Schmp. festgestellt.



Damit ist die Stellung der Substitutenten, aber nicht die Lage der Doppelbindungen festgelegt. Dem Kohlenwasserstoff kommt mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution XX zu, weil seine Bildung auf dem folgenden Weg plausibel ist:

---

[16] *I. N. Nazarov, S. I. Zav'yalov, M. S. Burmistrova, J. A. Gurvich* und *L. I. Shmonina*, J. Obschtsch. Chim. **26**, 441 (1956). Chem. Abstr. **50**, 13847 h (1956).



XX XXa

Die Entstehung einer Verbindung der Konstitution XXa verlangte eine unwahrscheinlichere Reaktionsfolge. Auch spektrale Untersuchungen sprechen für XX. Das UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei 282 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}63$). Da in XX eine Phenylpentadienstruktur vorliegt, so ist das UV-Spektrum dieser Verbindung (1-Phenyl-pentadien-[1,3], $\lambda_{max} = 283$ mμ, $\log \varepsilon = 4{,}4$)[17] eine weitere Stütze für die Konstitution XX unseres Kohlenwasserstoffs.

Experimenteller Teil

I. Gemisch: Carbinol A (XV) + Keton B (XVI) + XX

Zu 4,52 g Dienon I[18] (0,037 Mol), in absol. Äther gelöst, wurde in Stickstoffatmosphäre 0,11 Mol C_6H_5Li in absol. Äther unter Rühren zugetropft und anschließend 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach 12stdg. Stehen war der *Gilman*test[19] noch immer positiv. Dann wurde mit Eis-NH_4Cl-Lösung zersetzt, mit verd. HCl angesäuert und der Ätherauszug mit NaCl getrocknet. Von einem Teil des Ätherrückstandes konnte nach Abtrennung von Diphenyl durch Destillation bei 0,2 Torr (Badtemp. 100—105°) ein hellgelbes Öl erhalten werden, in dem die Verbindungen XV und XVI enthalten waren, denn das IR-Spektrum zeigt das Vorliegen von Keton- und Carbinolgruppen an. Daß auch XX darin enthalten war, folgte aus dessen Isolierung.

Das *Keton XVI* ließ sich aus dem Gemisch als *Dinitrophenylhydrazon* (Schmp. 236—240°, aus Eisessig) isolieren.

$C_{20}H_{20}N_4O_4$. Ber.: C 63,2, H 5,3, N 14,7. Gef.: C 63,5, H 5,2, N 14,7.

Versuch zur Abtrennung des Ketons mit *Girard*-P-Reagens

Aus obigem Gemisch führten wir das *Keton* mit *Girard*-P in ein wasserlösliches Hydrazon über. Nach dessen Zersetzung mit verd. H_2SO_4 konnte aber aus dem Ätherrückstand durch Destill. bei 0,08 Torr (Badtemp. 70 –95°)

[17] *M. Pestemer* und *L. Wiligut*, Mh. Chem. **66**, 119 (1935).
[18] *K. Alder, F. H. Flock* und *H. Lessenich*, Chem. Ber. **90**, 1709 (1957).
[19] *H. Gilman* und *F. Schulze*, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2002 (1925).

kein Keton regeneriert, sondern vielmehr der Kohlenwasserstoff IX als farbloses Öl mit $n_D = 1{,}5842$ (Lit. Fußnote 13: $n_D = 1{,}5845$) erhalten werden, welcher aus Äther bei −70° kristallisierte und den Schmp. 41–42° zeigte. Das UV-Spektrum stimmte mit dem für das 2,3-Dimethyldiphenyl[12] beschriebenen überein. Die Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* ergab 188 (ber.: 182).

Die Vergleichssynthese des *2,3-Dimethyldiphenyls* bestätigte die Identität der beiden Verbindungen. Es wurde das von *Gomberg* und *Pernert*[11] beschriebene Verfahren sinngemäß variiert. 12 g 2,3-Dimethylanilin, in 18,5 ml HCl ($d = 1{,}2$) gelöst, wurden unter Rühren mit dem Vibromischer und Eiszugabe mit $NaNO_2$ diazotiert und diese Lösung zu einer in gleicher Weise heftig gerührten Mischung aus 30 ml Wasser, 15 g NaOH und 100 ml Benzol zugetropft. Die Temp. überstieg dabei nicht 5°. Nach 1stdg. Rühren bei 5° und 4stdg. bei Zimmertemp. erhielt man aus dem über $CaCl_2$ getrockneten Benzolextrakt bei 2 Torr (Badtemp. 100–120°) ein rotes Öl, welches, bei 0,5 Torr (Badtemp. 100–120°) über Na destilliert, ein hellgelbes Öl ergab. Dieses konnte, in Petroläther gelöst, durch Filtration über Al_2O_3 (nach *Brockmann*) gereinigt werden. Neuerliche Destill. bei 0,8 Torr (Badtemp. 95–100°) lieferte ein farbloses Öl, welches, mit dem oben erhaltenen 2,3-Dimethyldiphenyl angeimpft, kristallisierte. Die Identität konnte durch Mischschmp. und durch das IR-Spektrum bewiesen werden.

Aus der nach der *Girard*-Abtrennung des Ketons verbleibenden Ätherlösung konnte nach Destill. bei 0,005 Torr (Badtemp. 80°) XX mit dem Schmp. 69–71° (aus Äther) erhalten werden.

$C_{20}H_{20}$ (260). Ber.: C 92,3, H 7,7.
Gef.: C 91,8, H 8,1; MG (*Rast*) 248, 260.

Das UV-Spektrum von XX zeigt ein Maximum bei 282 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}63$). Im IR-Spektrum sind nur CH_3- resp. CH_2-Gruppen, sowie ein monosubst. Benzolring nachweisbar. Bei der Hydrierung von XX mit Pd-Mohr in Äthanol entstand unter Aufnahme von 2 Mol H_2 XXI mit einem Schmp. 122–126°.

Das oben beschriebene Gemisch (Addition von C_6H_5Li an Dienon I, Zersetzung des Reaktionsgemisches mit NH_4Cl-Lsg. und HCl) lieferte bei der Hydrierung mit 10proz. Pd—C in Äthanol das *hydrierte Keton XVII*. Wir trennten es mit *Girard*-P-Reagens ab. Zerlegung des gebildeten Hydrazons lieferte bei der Destill. ein bei 0,01 Torr und 100–140° übergehendes Öl, aus dem das *Dinitrophenylhydrazon* des hydrierten Ketons XVII mit einem Schmp. von 118–119° (aus Methanol) erhalten werden konnte. Die Nichtketonfraktion ergab bei der Dest. bei 0,1 Torr (Badtemp. 95–110°) das *Hydrierungsprodukt* von XV als farbloses Öl. Beim gleichen Druck und etwas höherer Badtemp. (120°) erhielten wir das *Perhydroprodukt XXI* mit einem Schmp. 124–126° (aus Petroläther).

Das *Perhydroprodukt* von XV wurde als sekundäres Carbinol durch 10 Min. Erwärmen mit einem Überschuß $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 am Wasserbad zum gesättigten *Keton* oxydiert, dessen *Dinitrophenylhydrazon* bei 165–170° (aus Methanol) schmilzt.

II. Gemisch: Carbinol A (XV) und XX

Zu 17,6 g Dienon I[18] (0,145 Mol), in absol. Äther gelöst, wurden 0,5 Mol C_6H_5Li in absol. Äther zugetropft, dann $^1/_2$ Stde. am Rückfluß erwärmt, nach 14stdg. Stehen mit NH_4Cl-Lsg. und Eis zersetzt, der Ätherauszug mit

NaCl getrocknet und aus dem Ätherrückstand durch Destill. bei 0,008 Torr (Badtemp. 90—110°) 14,92 g hellgelbes Öl erhalten; in diesem sind IR-spektroskopisch Carbinolfrequenzen und ein monosubstit. Benzolring nachweisbar, wogegen die Carbonylfrequenz eines Ketons fehlt.

Umsetzungen des Gemisches

A: Bildung von IX

1. mit Acetylchlorid—Acetanhydrid

1,5 g des oben erhaltenen Öles reagierten bei der Behandlung mit Acetylchlorid—Acetanhydrid unter starker Selbsterwärmung. Bei der Aufarbeitung erhielt man nach der Destill. bei 0,02 Torr (Badtemp. 80—100°) ein farbloses Öl, das, zur Kristallisation gebracht, durch Schmp. und Misch-Schmp. als *2,3-Dimethyldiphenyl* (IX) identifiziert werden konnte.

2. mit konz. HCl

Das in Äthanol gelöste Gemisch reagiert mit konz. HCl ebenfalls unter Wärmeentwicklung zu *2,3-Dimethyldiphenyl* (IX).

B: Umlagerung des Carbinols A zum Keton B. Isolierung des Perhydroproduktes XVII.

1. mit BF_3-Ätherat:

Das Gemisch wurde in absol. Äther gelöst und mit BF_3-Ätherat versetzt, wobei schwache Selbsterwärmung auftrat. Nach 12stdg. Stehen verdünnten wir mit Äther. Mit Wasser säurefrei gewaschen, ergab der Ätherrückstand bei der Destill. bei 0,03 Torr (Badtemp. 45—70°) ein hellgelbes Öl, welches mit 10proz. Pd—C hydriert wurde. Die durchgeführte *Girard*trennung ergab in der Nichtketonfraktion *2,3-Dimethyldiphenyl IX*, aus der Ketonfraktion konnte das hydrierte *Keton XVII* durch Destill. bei 0,1 Torr (Badtemp. 85—100°) als hellgelbes Öl erhalten werden, dessen *Dinitrophenylhydrazon* einen Schmp. von 116—118° (aus Methanol) hatte.

$C_{20}H_{22}N_4O_4$. Ber.: N 14,7. Gef.: N 14,5.

2. mit NH_4Cl—HCl

0,5 g des Gemisches wurden in 10 ml Äther gelöst, mit einer Lsg. aus 5 ml gesätt. NH_4Cl-Lsg. und 50 ml 0,2 n HCl unterschichtet und 2 Monate stehen gelassen. Dann ergab die abgetrennte Ätherphase einen Rückstand, der bei der Destill. bei 0,01 Torr (Badtemp. 90—110°) ein Öl lieferte, in dem sich IR-spektroskopisch keine Carbinol-, hingegen aber Carbonylfrequenzen fanden. Außerdem war auch 2,3-Dimethyldiphenyl entstanden.

III. Darstellung von XI

2,0 g 2,2-Dimethylcyclohexadienon (I)[18] lieferten mit 10proz. Pd—C in Äthanol unter Aufnahme von 2 Mol H_2 2,2-Dimethylcyclohexanon (X), das bei 14 Torr und 61° Badtemp. überging.

0,77 g dieser Verbindung X, d. s. 0,006 Mol, in absol. Äther gelöst, wurden zu 0,018 Mol C_6H_5MgBr in absol. Äther zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzung mit NH_4Cl-Lsg. konnte aus dem Ätherextrakt nach Abtrennung des Diphenyls durch Destill. bei 0,01 Torr und 80—100° Badtemp. *1-Phenyl-2,2-dimethylcyclohexanol-(1) (XI)* erhalten werden. Dieses erwies sich jedoch nach dem IR-Spektrum als mit dem Perhydroprodukt von XV nicht identisch.

IV. Synthese von XVIII

Zum Keton XVII, in absol. Äther gelöst, ließen wir einen Überschuß von C_6H_5MgBr in absol. Äther zutropfen, erhitzen das Reaktionsgemisch 2 Stdn. unter Rückfluß und zersetzten es dann mit verd. HCl. Das im Ätherrückstand enthaltene Carbinol[20] erwärmten wir zur Wasserabspaltung 2 Stdn. mit Acetylchlorid und Acetanhydrid unter Rückfluß, gossen die Mischung nach dem Abkühlen auf Eis und ätherten nach 3 Stdn. aus. Der mit $NaHCO_3$-Lsg. gewaschene und mit NaCl getrocknete Ätherextrakt lieferte nach der Destill. bei 0,1 Torr und einer Badtemp. von 140° ein Öl, welches mit Pd-Mohr in Äthanol hydriert wurde. Die Destill. bei 0,2 Torr (Badtemp. 130°) ergab ein Öl, dessen Lösung in Petroläther zur Reinigung über Al_2O_3 (nach *Brockmann*) filtriert wurde. Nach neuerlicher Destill. bei 0,01 Torr ging XVIII bei einer Badtemp. 110—115° als Öl über.

Vergleichssynthese von XVIII

2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohex-3-enon-(1) (II) hydrierten wir wie beschrieben[1] zum 2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohexanon und führten es analog wie oben mit C_6H_5MgBr in ein Carbinol[20] über. Das durch Wasserabspaltung mit Acetylchlorid und Acetanhydrid daraus entstandene Alken[20] hydrierten wir mit Pd-Mohr in Äthanol. Nach der Reinigung des Hydrierungsproduktes durch Filtration der Lösung in Petroläther über Al_2O_3 (nach *Brockmann*) lieferte die Destill. bei 0,1 Torr bei einer Badtemp. von 105—110° ein Öl, welches nach dem IR-Spektrum mit dem auf dem ersten Weg erhaltenen XVIII identisch ist.

V. Vergleichssynthese von XXI

2,36 g 2,2-Dimethyldihydroresorcin (XXII)[16], d. s. 0,017 Mol, lösten wir in 80 ml absol. Äther, tropften unter Rühren 0,017 Mol C_6H_5MgBr in absol. Äther zu, wobei schwache Selbsterwärmung eintrat, und erhitzten das Reaktionsgemisch 10 Min. unter Rückfluß. Nach 12stdg. Stehen zersetzten wir mit NH_4Cl-Lsg. und verd. HCl und unterwarfen den Ätherextrakt einer *Girard*trennung. Nach Zersetzung des gebildeten Hydrazons mit verd. H_2SO_4 konnten 1,27 g einer Substanz gewonnen werden, die sich als nicht umgesetztes Dimethyldihydroresorcin (0,009 Mol) erwiesen.

Der nichtketonische Anteil der *Girard*trennung ergab nach Abtrennung des von der *Grignard*reaktion stammenden Diphenyls durch Wasserdampfdestill. im Vak. das *Carbinol XXIII*, welches durch Ätherextraktion der zurückbleibenden wäßr. Phase und anschließende Sublimation des Ätherrückstandes bei 0,001 Torr (Badtemp. 180—200°) als weiße Krist. mit einem Schmp. 289—291° gewonnen werden konnte. (Ausb. 1,32 g, d. s. 0,004 Mol).

$C_{20}H_{24}O_2$. Ber.: C 81,0, H 8,2. Gef.: C 81,4, H 7,9.

XXIII erhitzten wir zur Wasserabspaltung 1 Stde. mit Acetylchlorid und Acetanhydrid unter Rückfluß und arbeiteten wie üblich auf. Das entstandene Alken[20] lieferte bei der Hydrierung mit Pd-Mohr in Äthanol unter Aufnahme von 2 Mol H_2 eine Substanz, welche wir zur Reinigung in Petroläther—Benzol (1:1) gelöst, über Al_2O_3 (nach *Brockmann*) filtrierten. Nach Abdestill. des Lösungsmittels konnten weiße Kristalle vom Schmp. 122—125° (aus Methanol) erhalten werden, die sich nach Misch-Schmp. als mit XXI identisch erwiesen.

---

[20] Diese Stoffe wurden nicht isoliert.

Die Analysen führte Herr *H. Bieler* im Mikrolaboratorium des Organisch-chemischen Instituts aus. Die IR-Spektren wurden von Herrn Dr. *J. Derkosch* auf einem IR-Spektrophotometer (Perkin-Elmer, Modell 21) aufgenommen und interpretiert. Die UV-Spektren wurden auf einem Beckman-Spektrophotometer DU in 96proz. Äthanol gemessen.

Der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich und ihrer Wiener Vertretung danken wir für die Überlassung von Dicyclopentadien.

Synthesen mit Nitrilen, 2. Mitt.:[1]

Untersuchungen über das Reaktionsprodukt von Cyanessigsäure mit p-Benzochinon

Von

H. Junek

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. März 1961)

Es wird über Abbauversuche am Pentacenchinon I sowie über weitere Derivate desselben berichtet. Besonders die Sulfonsäure dieser Verbindung zeigt ausgeprägte Indikatoreigenschaften.

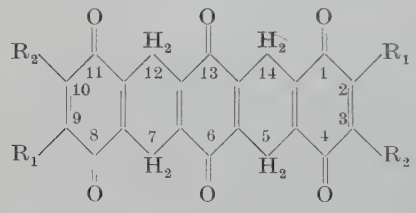
Die in der 1. Mitt. dieser Reihe[1] beschriebene Verbindung vom Typus eines Tetrahydro-pentacen-chinons I, dargestellt durch Reaktion von Cyanessigsäure mit p-Benzochinon, wird durch Abbauversuche und weitere Umsetzungen näher charakterisiert. Eine Oxydationsschmelze mit NaOH-PbO_2 führt u. a. zur p-Hydroxy-benzoesäure. Es kann angenommen werden, daß die Hydroxybenzoesäure den Ringen B und D von Ib entstammt und die Ringe mit Carbonylgruppen eine Aufspaltung erleiden.

Eine Reduktion von I gelang, wie bereits berichtet[1], bisher nur in Form einer reduktiven Acetylierung mit Zink und Acetanhydrid. Es bildet sich hierbei ein Diacetyl-tetrahydroderivat von Ib. Bei Anwendung von amalgamiertem Zink in Eisessig ist es möglich, zum Tetrahydroderivat II zu gelangen, welches sich auch bei Anwendung anderer Reduktionsmittel, wie Jodwasserstoffsäure und Eisessig oder Jodwasserstoffsäure mit rotem Phosphor, bildet.

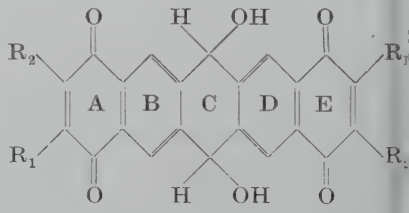
---

[1] Als 1. Mitt. gilt die Abhandlung: Mh. Chem. **91**, 479 (1960).

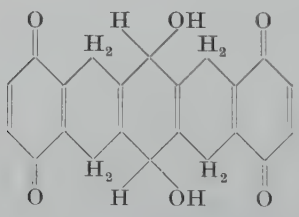
Die Struktur von II als Tetrahydroderivat würde auch die Annahme zulassen, daß bei der Reduktion von Ib nicht die Ringe B und D hydriert, sondern A und E zu Hydrochinonen umgewandelt werden, so daß II als isomere Hexahydroxyverbindung aufzufassen wäre. Die Acetylierung von II liefert jedoch stets nur ein Diacetylderivat. Eine sterische Hinderung des Eintrittes von mehr als zwei Acetylresten ist nicht wahrscheinlich, und so wird für das Reduktionsprodukt Formel II vorgeschlagen. Es ist also unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich, weitere Chinongruppen in Hydrochinone umzuwandeln. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung von *E. Clar*[2], wonach bei der Reduktion von höheren Acenchinonen die Hydrochinonstufe übersprungen wird und Ausweichreaktionen eintreten. Dies wäre in diesem Falle die Bildung von II.



Ia



Ib



II

Ia, b: $R_1 = R_2 = H$
III: $R_1 = NO_2$, $R_2 = OH$
IV: $R_1 = SO_3H$, $R_2 = H$

Durch Zinkstaubdestillation von II gelingt eine weitergehende Reduktion, doch entsteht ein Gemisch von mindestens 5 Produkten in sehr geringer Ausbeute. Mit Hilfe der Säulen- und Papierchromatographie ist es möglich, eine Auftrennung durchzuführen. Die Hauptfraktion wurde als Reinsubstanz mit einem Schmp. von 130° isoliert und das Absorptionsspektrum davon aufgenommen, aus Materialmangel aber nicht weiter untersucht.

Hydrierungsprodukte des Pentacens sind in der Literatur bereits beschrieben worden. So haben *E. Clar* und *Fr. John* ein 6,13-Dihydropentacen[3] und ein 5,14-Dihydropentacen[4] untersucht, beide in farblosen Naden

[2] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 409 (1940).
[3] *E. Clar* und *Fr. John*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 3021 (1929).
[4] *E. Clar* und *Fr. John*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2967 (1930).

kristallisierend vom Schmp. 273° bzw. 300—310°. *W. J. Bailey* und *M. Madoff*[5] isolierten ein Octadecahydropentacen vom Schmp. 131—132° als Zwischenprodukt einer Pentacensynthese.

Abb. 1 zeigt nun das Spektrum der Fraktion 2 der Zinkstaubdestillation von I, gegenübergestellt dem des 6,13-Dihydropentacens nach *E. Clar*[6].

Demnach kann angenommen werden, daß es sich bei der isolierten Substanz um ein hydriertes Pentacen handelt. Alle Fraktionen der Zinkstaubdestillation zeichnen sich durch eine intensive Fluoreszenz im UV-Licht aus, sind laugenunlöslich und farblos. Die kleine Tabelle gibt eine Übersicht über die Fluoreszenzfarben und die R_F-Werte bei der papierchromatographischen Trennung.

Fraktion	R_F-Wert	Fluoreszenzfarbe
1	0,60	violett
2	0,48	blauviolett
3	0,38	gelb
4	0,12	blau
5	nicht einheitlich	violett

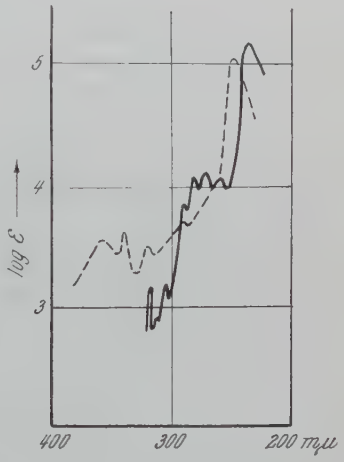


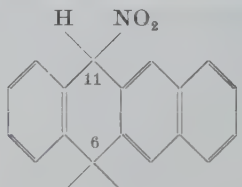
Abb. 1.
----- = Fraktion 2 in Alkohol
—— = 6,13-Dihydropentacen nach *E. Clar*[6]

Durch Nitrierung von I entsteht das Derivat III. Rauchende Salpetersäure wirkt dabei nicht nur nitrierend, wie *E. Philippi* und *R. Seka*[7] bei der Nitrierung von 5,14;7,12-Pentacendichinon beobachtet haben, sondern es bildet sich durch gleichzeitige Oxydation eine Dihydroxy-dinitroverbindung. Dieser Reaktionsverlauf entspricht der Nitrierung von p-Benzochinon, durch welche *H. O. Meyer*[8] die Nitranilsäure, ein Dihydroxy-dinitrobenzochinon erhielt.

In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten von *N. P. Bednjagina* und Mitarb.[9] hingewiesen, welche durch Nitrierung von Tetracen ein 6-Hydroxy-11-nitro-6,11-dihydrotetracen V erhielten. Ein ähnlicher Verlauf bei der Nitrierung von I, nämlich der gleichzeitige Eintritt von Nitro- und Hydroxygruppen in 5,14- bzw. 7,12-Stellung ist aber auszuschließen, da V unbeständig ist und in Lösung in das Dichinon übergeht, während III stabil ist.

[5] *W. J. Bailey* und *M. Madoff*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5603 (1953).
[6] *E. Clar*, Aromat. Kohlenwasserstoffe, Springer 1952, p. 59.
[7] *E. Philippi* und *R. Seka*, Mh. Chem. **43**, 621 (1922).
[8] *H. O. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 326 (1942).
[9] *N. P. Bednjagina*, *G. A. Panfilow* und *I. Ja. Posstowski*, Chem. Zbl. **1959**, 2789.

Die Sulfurierung von I mit konz. Schwefelsäure führt zur Disulfonsäure IV, die in schwarzen Plättchen kristallisiert und in Wasser mit dunkelroter Farbe sehr leicht löslich ist. III und IV sind ebenso wie I pH-Indikatoren. IV hat aber auch die Eigenschaft eines Metallindikators. III ist in Wasser jedoch kaum löslich, die rötliche Lösung in Aceton-Wasser schlägt auf Zusatz von schwachen Alkalien in Grün um. IV ist im sauren Bereich rot gefärbt, im alkalischen blau. Auffallend ist die Bildung eines Chelats mit Bleiionen, welches durch eine intensive Blaufärbung ausgezeichnet ist. Die Farbbildung ist pH-abhängig und kann auch auf andere Metallionen angewendet werden. Diese Eigenschaften machen es möglich, IV zur komplexometrischen Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure zu verwenden. Darüber wird getrennt berichtet werden.



V

Experimenteller Teil

1. p-Hydroxybenzoesäure

1 g I wird mit 10 g NaOH und 2 ml Wasser vermischt und geschmolzen. Dann werden 2 g PbO_2 zugegeben und 1 Stde. auf 230° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 bis auf pH 8 gebracht, der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat angesäuert. Man schüttelt mit Äther aus, trocknet mit Na_2SO_4 und dunstet den Äther ab. Der Rückstand wird der Vakuumsublimation unterworfen. Das Sublimat wird aus Nitrobenzol umkristallisiert. Flache Balken vom Schmp. 214°, der Misch-Schmp. mit p-Hydroxybenzoesäure zeigt keine Depression. Ausb.: 0,1 g.

$C_7H_6O_3$. Ber. C 60,87, H 4,37. Gef. C 60,96, H 4,01.

Aus der wäßrigen Flüssigkeit der Ätherextraktion kann durch Einengen noch weitere p-Hydroxybenzoesäure gewonnen werden, neben einer sehr kleinen Menge einer rot gefärbten, nicht näher untersuchten Substanz.

2. Tetrahydroderivat II

a) 0,3 g I werden in 10 ml Eisessig mit 10 g feuchtem, amalgamierten Zink 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die anfangs dunkelrote Lösung entfärbt sich dabei und es sondert sich ein Niederschlag ab, der mit der Lösung durch Dekantieren vom Zink getrennt und in Wasser eingegossen wird. Nach dem Absaugen wird mit Alkohol und Aceton gewaschen und vorsichtig getrocknet. Ausb.: 0,2 g farblose Nadeln. Die Substanz ist beim Erhitzen an der Luft oder in Lösungsmitteln sehr oxydationsempfindlich.

b) 0,2 g I werden mit 1,5 ml Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,96) und 0,05 g rotem Phosphor 5 Stdn. im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb.: 0,15 g II.

c) 1 g I wird mit 25 ml Eisessig und 8 ml HJ (Dichte 1,96) 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und gewaschen. Ausb.: 0,9 g.

$C_{22}H_{16}O_6$. Ber. C 70,21, H 4,28. Gef. C 70,13, H 3,96.

Durch Acetylierung mit Acetanhydrid und etwas Zink erhält man das *Diacetyltetrahydroderivat*[1] von I b.

$C_{26}H_{20}O_8$. Ber. C 67,82, H 4,36. Gef. C 67,79, H 3,95.

3. Zinkstaubdestillation von II

In einem Schwertkolben werden 0,5 g II mit einem großen Überschuß an Zinkstaub gut vermischt, mit reinem Zinkstaub überschichtet und im Wasserstoffstrom so weit erhitzt, bis ein flüssiges Destillat übergeht. Nach dem Erkalten wird dieses in Toluol gelöst, mit verd. NaOH geschüttelt und eingedunstet. Zur Trennung wird der in wenig Benzol gelöste Rückstand über eine 20 cm lange, mit Al_2O_3 (standardisiert nach *Brockmann*) gefüllte Säule (1 cm Durchm.) geschickt. Durch Eluierung mit Petroläther trennt sich der Säuleninhalt in drei Schichten, welche im UV-Licht blau, gelb bzw. violett fluoreszieren. Die erste, blau fluoreszierende sowie die zweite, gelb fluoreszierende Schicht werden nacheinander durch Waschen mit Petroläther aus der Säule herausgelöst. Die letzte, violett fluoreszierende Schicht wird dann mit Benzol ausgewaschen. Die drei Teile werden nun papierchromatographisch untersucht. Es wird aufsteigend, auf Schleicher & Schüll-acetyliert 2043 b, mit einem Lösungsmittelgemisch nach *Th. Wieland* und *W. Kracht*[10], bestehend aus Methanol-Äther-Wasser 4:4:1, gearbeitet. Dabei zeigt sich, daß die beiden ersten Fraktionen wieder aus zwei Unterfraktionen (1,2 und 3,4)bestehen, während die dritte Fraktion nur verwischte Flecke am Chromatogramm liefert (5), siehe Tab. auf S. 637. Die mengenmäßig größte erste Fraktion wird durch fraktionierte Mikrosublimation im Vak. bei 120° gereinigt, wobei Kristalle vom Schmp. 130 anfallen, welche chromatographisch einheitlich sind ($R_F = 0{,}48$, Fraktion 2).

4. Nitrierungsprodukt III

0,4 g I werden mit 2 ml Eisessig angerieben und eisgekühlt. Dazu gibt man unter weiterer Kühlung 2 ml rauch. HNO_3, rührt und läßt die Lösung sich langsam auf Zimmertemp. erwärmen. Der Eintritt der Reaktion wird am Ausfallen eines Niederschlages erkannt, worauf wieder eisgekühlt wird. Nach einer Stde. wird abgesaugt, mit Eisessig und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb.: 0,2 g. Aus Nitrobenzol flache, gelbliche Spieße, Schmp. über 350°.

$C_{22}H_{10}N_2O_{12}$. Ber. C 53,45, H 2,03, N 5,66.
Gef. C 53,35, H 2,50, N 5,77, 5,53.

5. Sulfurierungsprodukt IV

0,5 g I werden mit 12 ml Eisessig und 12 ml konz. H_2SO_4 15 Min. auf 170° erhitzt. In die noch warme Lösung gießt man danach 25 ml Eisessig und saugt den ausfallenden Niederschlag auf einer Glassinternutsche ab. Man wäscht mit Eisessig und trocknet. Ausb.: 0,5 g.

Zur Analyse wird aus Acetophenon umkristallisiert. Schwarzglänzende Balken, Schmp. über 330°; hygroskopisch.

$C_{22}H_{12}O_{12}S_2$. Ber. C 49,62, H 2,28. Gef. C 49,64, H 2,60.

[10] *Th. Wieland* und *W. Kracht*, Angew. Chem. **69**, 172 (1957).

Darstellung von Derivaten des 1,2-Äthylendioxybenzols, 2. Mitt.:*

Von

F. Dallacker und **J. Bloemen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 15. März 1961)

Es wird die Chlormethylierung von Äthylendioxybenzol und die Umwandlung der Bis-chlormethylderivate in das entsprechende Diol, den Dialdehyd und die Dicarbonsäure beschrieben.

Brenzcatechin läßt sich nach verschiedenen Methoden in das Äthylendioxybenzol überführen. Die ersten Kondensationsversuche unternahm *D. Vorländer*[1], der Brenzcatechin, 1.2-Dibromäthan und Natriummethylat auf 100° erhitzte. *M. C. Moureu*[2] gelang es, durch Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre die Ausbeute zu verbessern, doch lieferte die Modifizierung der Reaktionsbedingungen nach *B. N. Ghosh*[3], der ein Gemisch von Brenzcatechin, Äthylenbromid, Kupfer, Glycerin und Kaliumcarbonat auf 200° erhitzte, die besten Ergebnisse. Weitere Verfahren beschrieben *S. Sabetay* und *G. Sandulesco*[4] sowie *B. Becker* und *E. Barthell*[5].

A. Reaktionen des 1,2-Bis-chlormethyl-4,5-äthylendioxybenzols

Das Äthylendioxybenzol, dessen wichtigste mesomere Formen II und III zu sein scheinen, wird von elektrophilen Reagenzien zuerst an den dem Äthersauerstoff gegenüberliegenden Kohlenstoff-Wasserstoff-

* 1. Mitt.: *M. Lipp, F. Dallacker* und *R. Schaffranek*, Chem. Ber. **91**, 2247 (1958).

[1] *D. Vorländer*, Ann. Chem. **280**, 205 (1894).

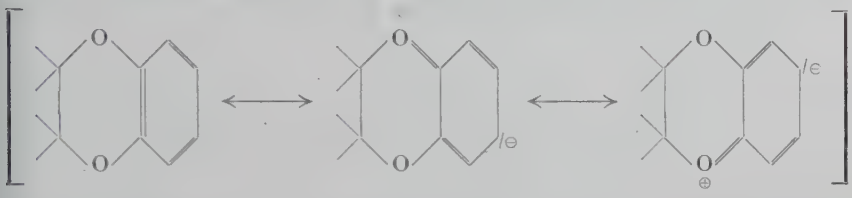
[2] *M. C. Moureu*, Bull soc. chim. France [3] **19**, 507 (1894); C. r. acad. sci. Paris **126**, 1428 (1898).

[3] *B. N. Ghosh*, J. Chem. Soc. [London] **107**, 1588 (1915).

[4] *S. Sabetay* und *G. Sandulesco*, Bull. soc. chim. France **1948**, 905.

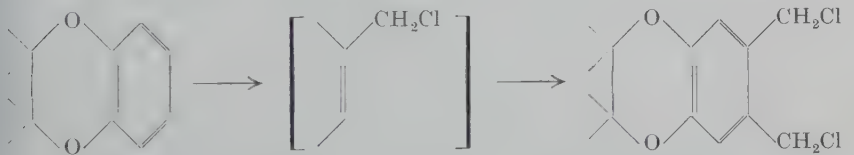
[5] *E. Becker* und *E. Barthell*, Mh. Chem. **77**, 80 (1947); s. auch *P. M. Heertjes* und Mitarbb., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 569 (1941); **62**, 620 (1943). **69**, 262 (1950); J. Chem. Soc. [London] **1954**, 18, 1868; **1955**, 1313.

Bindungen angegriffen, so auch durch Haloalkylierungsreaktionen. Die Einwirkung von Formaldehyd/Salzsäure kann je nach Konzentration des Chlormethylierungsmittels und der Reaktionstemperatur zu mono-, di-



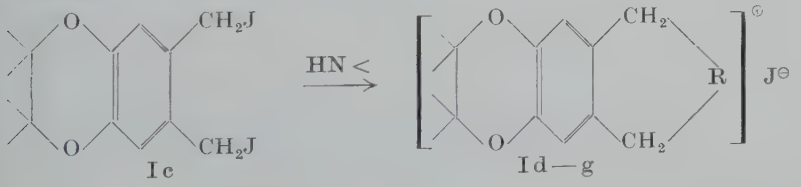
I II III

und polysubstituierten Produkten führen. Da wir zunächst nur die Bischlormethyl-verbindungen zu Umsetzungen heranziehen wollten, führten wir die Chlormethylierung bei 50° durch. Schon bei dieser Temperatur bildet sich als Nebenprodukt auch das Trichlormethyl-derivat, das durch Destillation abgetrennt werden kann. Fast reines Bis-chlormethyl-äthylendioxybenzol bildet sich bei 35°, allerdings in schlechterer Ausbeute.

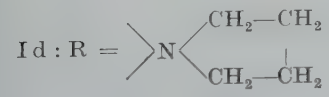


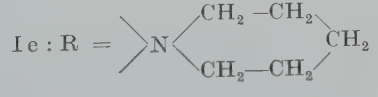
Ib

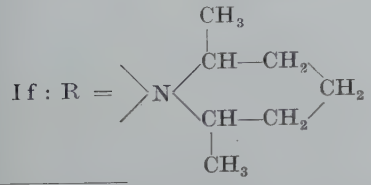
Das Chlor läßt sich durch NaJ in Aceton gegen Jod austauschen[6] und das entstehende Bisjodmethyl-derivat Ic leicht mit sekundären Aminen in Spiroammoniumjodide[7] überführen:

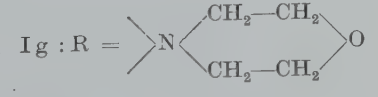


Ic Id—g





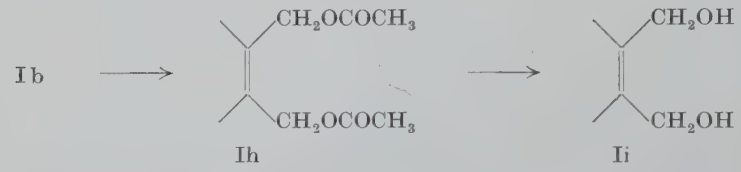




[6] *H. Finkelstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1532 (1910).
[7] *M. Scholtz*, ebenda **31**, 424 (1898).

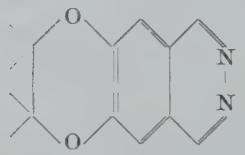
B. 4,5-Äthylendioxy-phthalaldehyd

Behandelt man Ib mit Kaliumacetat in Eisessig, so erhält man das Bis-acetoxymethyl-äthylendioxybenzol (Ih), das durch alkohol. KOH in das entsprechende Diol Ii überführbar ist.



Ih Ii

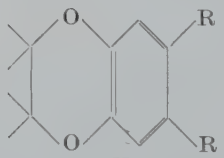
Durch Oxydation von Ii mit Selendioxyd nach der von *F. Weygand*[8] entwickelten und von uns[9] modifizierten Methode läßt sich der Äthylendioxy-phthalaldehyd, der durch Kondensation mit Hydrazin als Phthalazin IV nachgewiesen wurde, in guter Ausbeute synthetisieren:



IV

C. Abkömmlinge der 4,5-Äthylendioxyphthalsäure

Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung auf Ii bildet sich die 4,5-Äthylendioxy-phthalsäure (Va)[10], die durch äther. Diazomethanlösung verestert und durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat in das Dihydrazid Vc übergeführt werden kann:



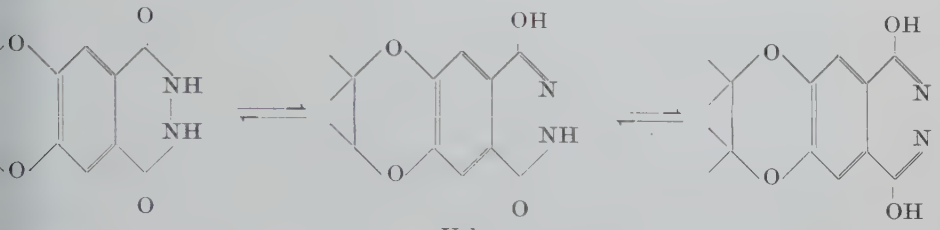
V

Va: $R = CO_2H$
b: $R = CO_2CH_3$
c: $R = CO \cdot NH \cdot NH_2$

Das Dihydrazid Vc spaltet sehr leicht 1 Mol Hydrazin unter Bildung des 1,4-Dioxo-tetrahydrophthalazins Vd ab. Während der ber. Stickstoffgehalt von Vc bei 22,2% liegt, besitzt die mit Äthanol gewaschene und getrocknete Substanz 21,75%, die 1mal aus Äthanol oder Eisessig umkristallisierte Verbindung 18,0 bzw. 13,0% Stickstoff.

[8] *F. Weygand, K. G. Kinkel* und U. *Tietjen*, ebenda **83**, 395 (1950).
[9] *F. Dallacker, K. W. Glombitza* und *M. Lipp*, Ann. Chem., im Druck
[10] *M. Lipp, F. Dallacker* und *R. Schaffranek*, Chem. Ber. **91**, 2247 (1958).

Nicht nur das Anhydrid der Äthylendioxy-phthalsäure, sondern auch die Säure Va selbst ergibt durch Erhitzen mit 100proz. Hydrazinhydrat das 1,4-Dioxo-tetrahydrophthalazin Vd:



Vd

Schließlich führt das Erhitzen von Vd mit $POCl_3$ zum 1-Chlor-4-hydroxy-äthylendioxy-phthalazin, das mit Hydrazin das als Acetylverbindung leicht zu reinigende 1-Hydrazino-4-hydroxy-6,7-äthylendioxy-phthalazin ergibt.

Angaben über physiologische Wirkungen vorgenannter Verbindungen werden in einer späteren Veröffentlichung bekanntgegeben.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1,2-Äthylendioxybenzol: Ein Gemisch von 110 g Brenzcatechin, 300 g Äthylenbromid, 140 g pulv. K_2CO_3, 3 g Cu-Pulver und etwas Glycerin wird in einem 1-l-Dreihalskolben, versehen mit einem starken (!) Rührer und Rückflußkühler, auf dem Ölbad bei 190—200° ca. 10 Stdn. erhitzt. Dann macht man das Gemisch mit konz. NaOH alkalisch und unterwirft es der Wasserdampfdestillation. Der ölige Anteil des Destillates wird im Scheidetrichter abgetrennt, die wäßrige Phase mehrmals mit $CHCl_3$ extrahiert, das Öl und die Extrakte vereinigt, mit Wasser, verd. NaOH und nochmals mit Wasser gewaschen. Man trocknet über $CaCl_2$, destilliert das $CHCl_3$ und das Äthylenbromid ab und reinigt das zurückbleibende Öl durch Destillation im Vak. 81,5 g = 60% d. Th. eines farblosen Öles vom Sdp. 216°, $Sdp._{17}$ 90—100°, $Sdp._{10}$ 93—94° werden erhalten.

1,2-Bis-chlormethyl-4,5-äthylendioxybenzol (Ib): In einem mit einem Rührer versehenen Dreihalskolben, der sich in einem Wasserbad befindet, mischt man 136 g Äthylendioxybenzol und 180 g Paraformaldehyd mit 1000 ccm Eisessig. Unter Einleiten von HCl-Gas erwärmt man das Wasserbad im Verlauf von 45 Min. auf 50°, behält diese Temp. 3 Stdn. bei, läßt das Gemisch über Nacht erkalten, filtriert die abgeschiedenen Kristalle ab und gießt das Filtrat in 2 bis 3 l Eiswasser. Das allmählich erstarrende Produkt kann mit dem Filterrückstand entweder durch Umkristallisieren aus Cyclohexan oder durch Destillation im Vak. gereinigt werden. Farblose Substanz vom Schmp. 134,5° und dem $Sdp._2$ 166—170° wird in 60- bis 70proz. Ausb. erhalten.

$C_{10}H_{10}Cl_2O_2$. Ber. C 51,50, H 4,32. Gef. C 51,59, H 4,23.

1,2-Bis-jodmethyl-4,5-äthylendioxybenzol (Ic): Man versetzt eine Lösung von 58,2 g 1,2-Bis-chlormethyl-4,5-äthylendioxybenzol und 200 ccm Aceton mit 75 g pulv. NaJ, erhitzt unter starkem Rühren 3—4 Stdn. unter Rückfluß, filtriert das noch heiße Reaktionsgemisch ab und stellt das Filtrat zur Kristallisation in den Eiskasten. Nach dem Absaugen der gelben Kristalle wäscht man mit Aceton nach, versetzt das Filtrat mit Wasser, filtriert den sich bildenden Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus wenig Aceton oder aus Cyclohexan/Essigester (3:1) um. Ausb. 60% d. Theorie, gelbe Nadeln, die sich ab 123—124° zersetzen.

$C_{10}H_{10}J_2O_2$. Ber. C 28,87, H 2,39. Gef. C 28,97, H 2,30.

4,5-Äthylendioxy-1,2-xylylenspiroammoniumjodide Id g: Zu einer Lösung von 0,025 Mol 1,2-Bis-jodmethyl-4,5-äthylendioxybenzol und 75 ccm $CHCl_3$ gibt man 0,05 Mol eines Amins, vermischt mit 25 ccm $CHCl_3$, wobei man eine Farbaufhellung und schwache Erwärmung beobachtet. 60 Min. nach der Zugabe destilliert man das Lösungsmittel ab, behandelt den Rückstand mit konz. KOH, filtriert die nach mehrstündigem Stehen ausgefallenen Kristalle ab, wäscht mit wenig Wasser nach, kristallisiert mehrmals aus heißem Wasser unter Zusatz von A-Kohle um und erhält farblose Kristalle.

Tabelle 1

Formelbild	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel	N Ber.	N Gef.
Id	219 Zers.	30	$C_{14}H_{18}JNO_2$	3,90	3,88
e	216 Zers.	37	$C_{15}H_{20}JNO_2$	3,75	4,21
f	221 Zers.	40	$C_{17}H_{24}JNO_2$	3,49	3,37
g	250 Zers.	25	$C_{14}H_{18}JNO_3$	3,75	4,06

1,2-Bis-acetoxymethyl-4,5-äthylendioxybenzol (Ih): Unter starkem Rühren erhitzt man ein Gemisch von 116 g 1,2-Bis-chlormethyl-4,5-äthylendioxybenzol, 196 g wasserfreies K-Acetat und 300 ccm Eisessig 3 Stdn. im Ölbad am Rückflußkühler, destilliert ca. 150 ccm Eisessig ab, gießt den Kolbeninhalt in 1500 ccm Eiswasser und extrahiert mehrmals mit Äther. Man wäscht den Extrakt mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4, vertreibt den Äther und reinigt das zurückbleibende Öl durch Vakuumdestillation. Farblose wachsartige, aus Diisopropyläther umkristallisierbare Substanz vom Schmp. 71,5° und dem $Sdp._3$ 185—195° wird in 60—65% Ausb. erhalten.

$C_{14}H_{16}O_6$. Ber. C 59,99, H 5,75. Gef. C 60,33, H 6,04.

$\nu_{CO} = 5{,}80\ \mu$; $\nu_{C-O-C} = 8{,}12$ und $9{,}78\ \mu$.

4,5-Äthylendioxy-phthalalkohol (Ii): 140 g Diacetat Ih, 130 g KOH, 230 ccm Äthanol und 350 ccm Wasser werden 3 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt, der größte Teil des Alkohols abdestilliert und das Reaktionsgemisch mit 200 ccm Wasser verdünnt. Beim Stehen im Eiskasten (— 10°) kristallisiert der größte Teil des Diols aus; man filtriert ab und erhält noch restliche Mengen durch Aussalzen des Filtrats. Durch Umkristallisieren aus Wasser gewinnt man farblose Nadeln vom Schmp. 110,5° in 89,6% Ausb.

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61,21, H 6,16. Gef. C 60,97, H 5,90.

$\nu_{OH} = 3{,}11\ \mu$; $\nu_{C-O-C} = 7{,}81$, 9,35, 9,95 und $10{,}05\ \mu$.

4,5-Äthylendioxy-phthalaldehyd: 98 g 4,5-Äthylendioxy-phthalalkohol (Ii) und 58 g frisch sublim. SeO_2 werden in 700 ccm absol. Dioxan suspendiert und unter kräftigem Rühren langsam während 45 Min. im Ölbad zum Sieden erhitzt. Man destilliert etwa 475 ccm Dioxan ab, läßt erkalten, nutscht ab, engt das Filtrat auf ein Viertel ein, läßt wieder auskristallisieren und saugt erneut ab. Die 1. Fraktion ist praktisch rein, während die 2. aus wenig Dioxan umkristallisiert werden muß. Ausb. an Selenit 135 g = 95% d. Th., Schmp. 181° u. Zers.

Man setzt auf einen 3-l-Dreihalskolben, der tief in einem Ölbad steht, KPG-Rührer, Thermometer und eine Xylolwasserbestimmungsapparatur mit einem Rückflußkühler, aus dem oben ein Rohr mit Dreiweghahn (zum Belüften) über eine leere Waschflasche in ein 250 ccm-Becherglas mit 100 ccm rauch. HNO_3 führt. Im Reaktionskolben erhitzt man 2400 ccm absol. Dekalin und 72 g Selenit unter intensivem Rühren während 45 Min. allmählich zum heftigen Sieden (Badtemp. 210—220°). Nach ca. 30 Min. haben sich im Wasserauffänger etwa 4,0—4,3 ccm Wasser angesammelt. Man filtriert rasch die Dekalinlösung vom ausgeschiedenen Se ab. — Der größte Teil des Selens haftet an den Kolbenwänden, es kann vorsichtig mit HNO_3 gelöst und nach *Stein*[11] aufgearbeitet werden. — Aus dem Dekalin kristallisiert beim Erkalten etwa 35 g Rohaldehyd aus. Zur Reinigung kristallisiert man am besten 1- oder 2-mal aus Dekalin unter Zusatz von A-Kohle um, indem man für je 35 g Rohprodukt 180 ccm Dekalin zum Sieden bringt, erst dann den Aldehyd zusetzt und nach dem Lösen und der Zugabe von A-Kohle rasch abfiltriert. Gelbgefärbte Kristalle vom Schmp. 137° können in 80proz. Ausb. isoliert werden.

$C_{10}H_8O_4$. Ber. C 62,52, H 4,19. Gef. C 62,51, H 4,30.

$\nu_{CO} = 5{,}90\,\mu$; $\nu_{C-O-C} = 9{,}03$, 9,45 und 10,80 μ.

6,7-Äthylendioxy-phthalazin (IV): Man löst 4,5-Äthylendioxy-phthalaldehyd in 75 ccm absol. Dioxan, läßt unter Rühren eine Lösung von 2 g 100proz. Hydrazinhydrat und 20 ccm Methanol zutropfen, erhitzt nach 3stdg. Stehen bei Raumtemp. kurz zum Sieden und filtriert die nach dem Erkalten ausgefallenen Kristalle ab. Man kocht mit Alkohol aus und es hinterbleiben gelbe Kristalle vom Schmp. 260° u. Zers. in 35proz. Ausb.

$C_{10}H_8N_2O_2$. Ber. C 63,81, H 4,28. Gef. C 63,86, H 4,41.

$\nu_{C-N} = 6{,}98$, 7,49 und 9,42 μ.

4,5-Äthylendioxy-phthalsäure (Va): Zu einer siedenden Lösung von 98 g 4,5-Äthylendioxy-phthalalkohol, 15 g KOH und 1000 ccm Wasser läßt man unter intensivem Rühren eine Lösung von 330 g $KMnO_4$ in 1500 ccm Wasser tropfen, beseitigt evtl. vorhandenen Überschuß an $KMnO_4$ durch Zugabe von Methanol, filtriert das noch heiße Reaktionsgemisch ab, kocht den Filterrückstand noch 2mal mit verd. KOH-Lsg. aus und säuert mit verd. H_2SO_4 an. Nach mehrstdg. Stehen filtriert man die Säure ab und erhält sie nach 1maliger Umkristallisation unter Zusatz von A-Kohle als farblose Substanz vom Schmp. 242—243° in 90% Ausb.

$C_{10}H_8O_6$. Ber. C 53,38, H 3,59. Gef. C 53,34, H 3,64.

4,5-Äthylendioxy-phthalsäuredimethylester (Vb): Eine äther. Lösung von 1 Mol Diazomethan versetzt man unter Rühren mit 0,2 Mol 4,5-Äthylendioxy-phthalsäure (Va), rührt das Gemisch weitere 24 Stdn. bei Raumtemp.,

[11] *G. Stein*, Angew. Chem. **54**, 146 (1941).

beseitigt den Überschuß an CH_2N_2 durch Zugabe von Eisessig, destilliert den Äther ab und kristallisiert den Rückstand aus Cyclohexan um. In 95% Ausb. werden farblose Nadeln vom Schmp. 73,5° erhalten.

$C_{12}H_{12}O_6$. Ber. C 57,17, H 4,80. Gef. C 57,06, H 4,67.

4,5-Äthylendioxy-phthalsäuredihydrazid (V c): Man erhitzt eine Lösung von 0,2 Mol Dimethylester V b, 100 ccm Isopropylalkohol und 2 Mol 100proz. Hydrazinhydrat 8 Stdn. unter Rückfluß, filtriert die nach dem Erkalten ausgefallenen Kristalle ab, engt das Filtrat unter vermindertem Druck ein und erhält noch restliche Mengen Dihydrazid. Nach Waschen mit Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 350° u. Zers.; Ausb. 60% d. Th.

$C_{10}H_{12}N_4O_4$. Ber. C 47,66, H 4,80, N 22,21.
Gef. C 47,42, H 4,71, N 21,75.

4,5-Äthylendioxy-phthalsäureanhydrid: 22,4 g Äthylendioxy-phthalsäure erhitzt man ca. 30 Min. in 200 cm^3 Acetanhydrid, destilliert bis zur beginnenden Kristallisation im Vak. das Acetanhydrid ab und stellt zur Kristallisation den Reaktionskolben in den Eiskasten. In 95proz. Ausb. erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 242°.

$C_{10}H_6O_5$. Ber. C 58,20, H 2,93. Gef. C 57,78, H 2,90.

$\nu_{CO \cdot O \cdot CO}$ = 5,48 und 5,72 μ.

6,7-Äthylendioxy-1,4-dioxo-tetrahydrophthalazin (V d): 10,3 g Äthylendioxy-phthalsäureanhydrid löst man in 100 ccm Isopropylalkohol, dem man 4 g Hydrazinhydrat (100proz.) zugesetzt hat, erhitzt das Gemisch 6 Stdn. unter Rückfluß, läßt erkalten und filtriert die ausfallenden Kristalle aus Eisessig um. Ausb.: 82% d. Th., Schmp. 354° u. Zers.

$C_{10}H_8N_2O_4$. Ber. C 54,54, H 3,67, N 12,72. Gef. C 54,28, H 3,49, N 12,75.

ν_{NH} = 3,10—3,75 μ; $\nu_{CO \cdot NH}$ = 6,10 μ; ν_{C-O-C} = 7,68 und 9,45 μ.

6,7-Äthylendioxy-1-chlor-4-hydroxy-phthalazin: Eine Mischung von 11 g Phthalazin V f und 95 ccm $POCl_3$ erhitzt man 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß, destilliert den $POCl_3$-Überschuß im Vak. ab, versetzt den Rückstand mit ca. 200 ccm Eiswasser, neutralisiert mit verd. NaOH bis pH 7, saugt den gelben Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und kristallisiert aus Eisessig um. Gelbe Kristalle vom Zersp. 336° werden in 90proz. Ausb. erhalten.

$C_{10}H_7ClN_2O_3$. Ber. N 11,74, Gef. N 11,52.

6,7-Äthylendioxy-1-acethydrazino-4-hydroxy-phthalazin: 11 g 6,7-Äthylendioxy-1-chlor-4-hydroxy-phthalazin, 200 ccm Äthanol und 25 ccm 100proz. Hydrazinhydrat werden 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das noch heiße Reaktionsgemisch filtriert man ab, stellt das Filtrat zur Kristallisation in den Eiskasten, filtriert erneut ab, trocknet und kristallisiert aus Acetanhydrid um. Farblose Kristalle vom Schmp. 285° u. Zers. bilden sich in 70proz. Ausb.

$C_{12}H_{12}N_4O_4$. Ber. N 20,28. Gef. N 20,22.

Zur Kenntnis der Umsetzungsprodukte von Siliciumtetrarhodanid mit Pyridin und Chinolin

Von

E. Schnell und G. Wersin

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 11. April 1961)

Es werden Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen von Siliciumtetrarhodanid mit Pyridin, Chinolin und Isochinolin beschrieben. Das chemische Verhalten in Acetonitril und die elektrische Leitfähigkeit deuten auf die Zusammensetzung $[Si(NCS)_2B_2](SCN)_2$, wobei B Pyridin, Chinolin oder Isochinolin sein kann. Röntgen-Pulverdiagramme und Infrarotspektren werden mitgeteilt.

Ähnlich wie Siliciumtetrachlorid[1] reagiert Siliciumtetrarhodanid mit N-Heterocyclen wie Pyridin unter Bildung von festen, farblosen, feinkristallinen Substanzen, die in Benzol schwer löslich sind.

Während aber Siliciumtetrachlorid mit Chinolin nicht reagiert[1], jedoch mit Isochinolin ein einheitliches Reaktionsprodukt ergibt[2], reagiert Siliciumtetrarhodanid sowohl mit Chinolin als auch mit Isochinolin.

Siliciumtetrarhodanid wurde schon von *Reynolds*[3] dargestellt. Besonders seine benzolische Lösung eignet sich gut zu Umsetzungen mit den genannten Heterocyclen. Die bei der Reaktion entstehenden, in kaltem Benzol schwerlöslichen Substanzen besitzen die Zusammensetzung $Si(NCS)_4B_2$, wobei B Pyridin, Chinolin oder Isochinolin sein kann.

Die festen Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen im Vakuum bei etwa 100°. An der Luft sind die Verbindungen relativ beständig, nach längerem Lagern tritt leichte Verfärbung ein. Von Wasser werden

[1] *U. Wannagat* und *R. Schwarz*, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 73 (1954).
[2] *E. Schnell* und *G. Wersin*, noch unveröffentlicht.
[3] *J. E. Reynolds*, J. Chem. Soc. [London] **89**, 397 (1906).

sie kaum benetzt und nicht sichtbar angegriffen. Erst alkoholische Kalilauge löst unter Bildung von Natriumsilicat, Natriumrhodanid und freier Base.

Die Röntgenpulverdiagramme (Abb. 1) sind für jede der Substanzen charakteristisch. Kristallisiertes SiO_2 oder $Si(NCS)_4$ ist in den Verbindungen nicht nachweisbar.

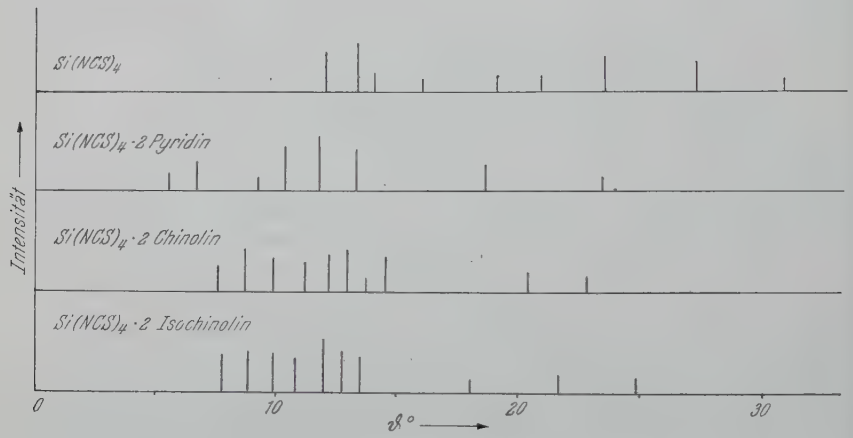


Abb. 1. Röntgenpulverdiagramme

Die Infrarotspektren zeigen, daß die Absorptionsbande der SCN-Gruppierung im Siliciumtetrarhodanid zu relativ niedriger Wellenzahl von 2000 cm^{-1} verschoben ist, während das Maximum im Methylisothiocyanat bei 2120 cm^{-1} (breit) und im Methylthiocyanat bei 2180 cm^{-1} (scharf) liegt (vgl. *Miller* und *White*[4]). Zum Vergleich sind die IR-Spektren der obengenannten Verbindungen in Abb. 2 bis 4 wiedergegeben. Wie *Anderson*[5] auf Grund der Molrefraktion gezeigt hat, handelt es sich beim Siliciumtetrarhodanid um ein Siliciumtetraisothiocyanat. Die Verschiebung der Absorptionsbande zu noch kleinerer Wellenzahl als in den Alkylisothiocyanaten dürfte auf den stärker elektropositiven Charakter des Siliciums zurückzuführen sein (vgl. *Goubeau* und *Reyhing*[5a]).

Die beschriebenen Verbindungen von Siliciumtetrarhodanid mit N-Heterocyclen zeigen je eine starke Bande bei Wellenzahlen zwischen 2070 und 2090 cm^{-1}, wie Abb. 5 bis 7 zeigen. In demselben Bereich absorbieren auch anorganische Rhodanide[6] (2020 bis 2090 cm^{-1}) und Methylisothiocyanat[4] (2120 cm^{-1}); vgl. Abb. 8 und 3.

[4] *F. A. Miller* und *W. B. White*, Z. Elektrochem. **64**, 701 (1960).
[5] *H. H. Anderson*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 3049 (1947).
[5a] *J. Goubeau* und *J. Reyhing*, Z. anorg. Chem. **294**, 101 (1958).
[6] *F. A. Miller* und *Ch. H. Wilkins*, Analyt. Chem. **24**, 1255, 1264f. (1952).

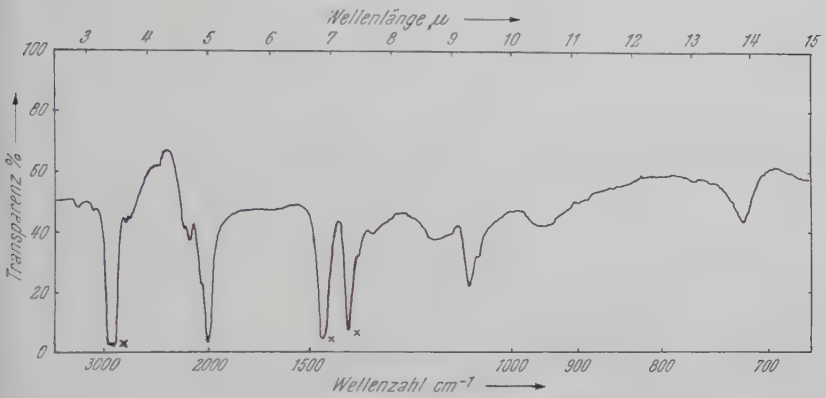


Abb. 2. I. R. Spektrum von Siliciumtetrarhodanid

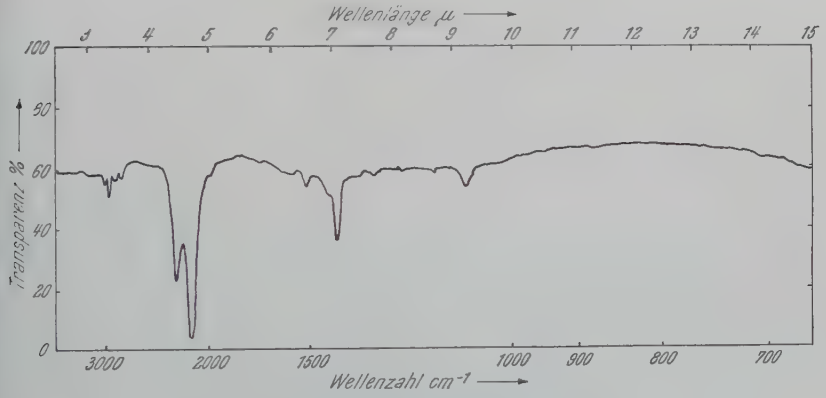


Abb. 3. I. R. Spektrum von Methylisothiocyanat

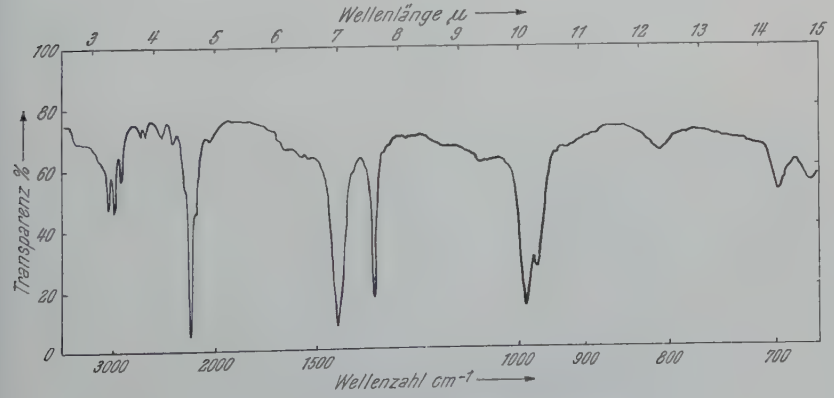


Abb. 4. I. R. Spektrum von Methylthiocyanat

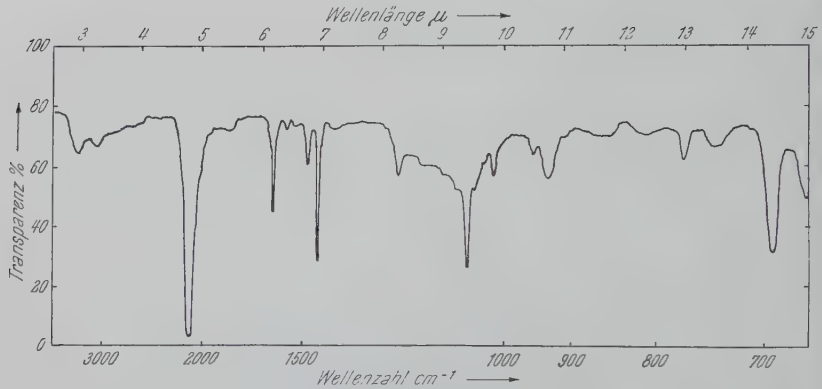


Abb. 5. I. R. Spektrum von $Si(NCS)_4 \cdot 2$ Pyridin

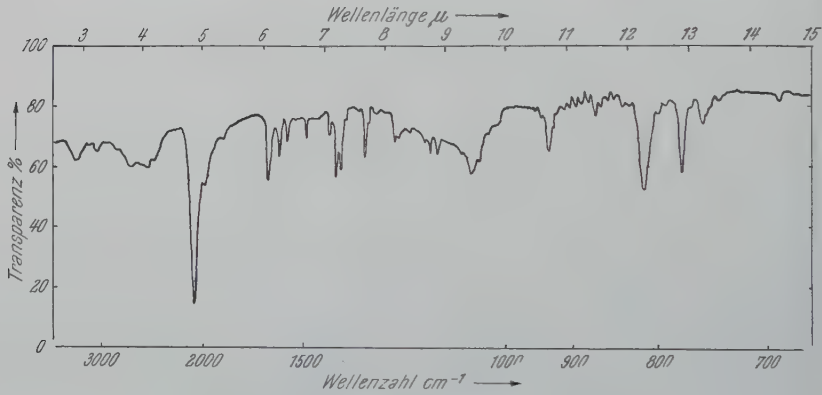


Abb. 6. I. R. Spektrum von $Si(NCS)_4 \cdot 2$ Chinolin

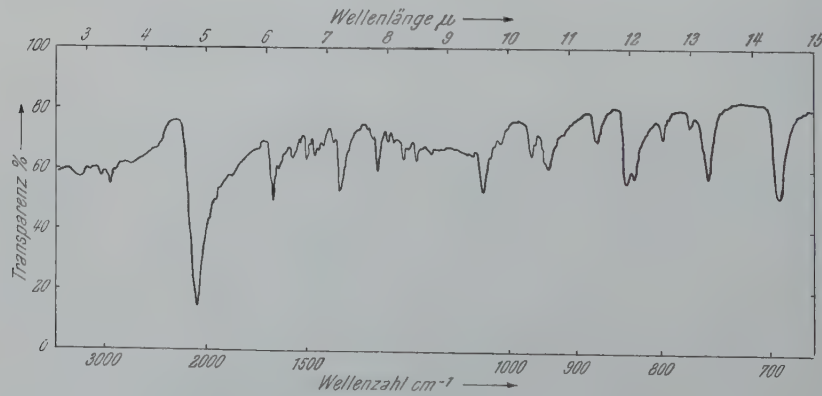


Abb. 7. I. R. Spektrum von $Si(NCS)_4 \cdot 2$ Isochinolin

Auf Grund der IR-Spektren können wir daher nicht unterscheiden, ob eine salzartige Struktur der Zusammensetzung $Si(NSC)_2B_2(SCN)_2$ vorliegt, oder ob sechs Liganden um das Silicium angeordnet sind. Wohl dürfte gesichert sein, daß auch in den drei beschriebenen Verbindungen die direkt an Silicium gebundenen Rhodanidgruppen als Isothiocyanatgruppen vorliegen.

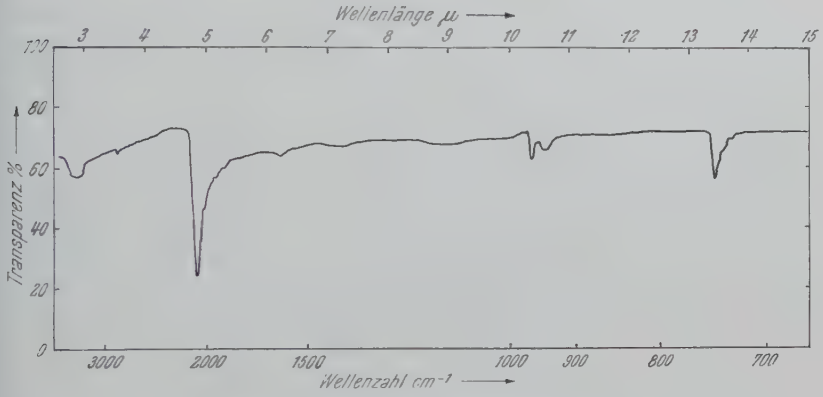


Abb. 8. I. R. Spektrum von Kaliumrhodanid

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeiten in Acetonitril deutet jedoch darauf hin, daß die Verbindungen ionogen aufgebaut sind. Beim Vereinigen von Lösungen von Siliciumtetrarhodanid in Acetonitril und von Pyridin in Acetonitril, die beide eine bestimmte, sehr geringe Leitfähigkeit autweisen, tritt sofort eine beträchtliche Erhöhung derselben ein, auch wenn man sorgfältigst für Fernhaltung von Feuchtigkeit sorgt.

Die Reaktion von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid mit der benzolischen Lösung der Verbindungen deutet auf SCN-Ionen hin, da die benzolische Lösung von $Si(NCS)_4$ diese Reaktion nicht gibt. Erst Hinzufügen der entsprechenden Base erzeugt Rotfärbung.

Experimenteller Teil

Darstellung der Ausgangsprodukte

1. *Siliciumtetrarhodanid:* Zur Herstellung von $Si(NCS)_4$[3] wurden 100 g $Pb(SCN)_2$ (0,31 Mole) in 400 ml wasserfr. Benzol aufgeschlämmt und 3 Tage lang unter Schütteln mit 10 g $SiCl_4$ (0,06 Mole) rückflußgekocht. Der gebildete gelbe Niederschlag von Pb(SCN)Cl wurde unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und das farblose Filtrat eingedampft. Der gebildete Rückstand von $Si(NCS)_4$ wurde aus Benzol umkristallisiert.

Ber. SCN 89,2, Si 10,8. Gef. SCN 89,0, Si 11,0.

Die gleiche Reinheit des Siliciumtetrarhodanides erhielten wir bei Destillation des Rohproduktes im Vak.

2. *Pyridin*, *Chinolin* und *Isochinolin* standen als analysenreine Produkte zur Verfügung und wurden durch einwöchiges Stehen über festem NaOH, Filtration und anschließende Destillation von gelöstem Wasser befreit. Sämtliche Manipulationen wurden in wasserfr. Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

3. *Methylthiocyanat* und *Methylisothiocyanat:* Methylthiocyanat wurde aus Kaliumrhodanid und Dimethylsulfat gewonnen[7]. Sdp. 133°.

Methylisothiocyanat wurde durch Umlagerung von Methylthiocyanat bei 180° im Einschlußrohr[8] und anschließende frakt. Destillation erhalten. Schmp. 31°, Sdp. 119—121°.

Beide Verbindungen dienten lediglich zum Vergleich der Bande der SCN-Gruppierung im Infrarot.

Durchführung der Reaktionen

Die Reaktionen von Siliciumtetrarhodanid mit Pyridin, Chinolin und Isochinolin wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Auch bei Filtration, Waschen und Trocknen der Reaktionsprodukte wurde sorgfältig auf Fernhaltung von Luftfeuchtigkeit geachtet. Zur benzol. Lösung von $Si(NCS)_4$ wurde die ebenfalls in wasserfr. Benzol gelöste Base in geringem Überschuß unter Rühren langsam zufließen gelassen. Die Lösung erwärmte sich etwas und der gebildete Niederschlag wurde nach 2stdg. Stehen filtriert, mit Benzol gewaschen und im Vak. getrocknet.

Analysenmethoden

Zur Bestimmung von Rhodanid wurde etwa 10 Min. mit alkohol. KOH rückflußgekocht, bis die Substanz vollständig gelöst war. Nach Ansäuern mit H_2SO_4 wurde SCN^- mit Silbernitrat potentiometrisch titriert. Vergleichsweise Bestimmung des SCN als $BaSO_4$ nach Zersetzung mit Bromwasser und Fällung als $BaSO_4$ ergab gut übereinstimmende Werte. Zur Bestimmung von Si wurde die Substanz mit einem Gemisch von konz. Ammoniaklösung und Alkohol in einer Platinschale eingedampft, geglüht und als SiO_2 ausgewogen.

Die C,H-Bestimmungen erfolgten mikroanalytisch durch Verbrennung mit Vanadinpentoxyd.

Beschreibung der Verbindungen

$Si(NCS)_4 \cdot 2$ Pyridin: Farblose Substanz, an der Luft gelblich werdend, schwer löslich in Benzol, etwas löslich in Acetonitril. Wird von Wasser kaum benetzt und nicht sichtbar zersetzt, erst alkohol. KOH bewirkt Auflösung. Über 100° beginnt die Substanz sich zu zersetzen.

$C_{14}H_{10}N_4S_4Si$.	Ber.	Si 6,70,	SCN 55,52,	C 40,18,	H 2,41.
	Gef.	Si 6,8, 6,9,	SCN 54,6, 54,8,	C 39,13,	H 2,82.

$Si(NCS)_4 \cdot 2$ Chinolin: Farblose Substanz mit analogen Eigenschaften wie die Pyridinverbindung.

$C_{22}H_{14}N_4S_4Si$.	Ber.	Si 5,40,	SCN 44,81,	C 50,90,	H 2,72.
	Gef.	Si 5,35,	SCN 43,9,	C 51,8,	H 3,40.

$Si(NCS)_4 \cdot 2$ Isochinolin: Farblose, an der Luft rötlich werdende Substanz mit Eigenschaften wie die Pyridinverbindung.

$C_{22}H_{14}N_4S_4Si$.	Ber.	Si 5,40,	SCN 44,81,	C 50,90,	H 2,72.
	Gef.	Si 5,39,	SCN 44,3,	C 51,4,	H 3,20.

[7] *A. W. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1350 (1880).
[8] *P. Walden*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3215, 4301 (1907).

Röntgen-Pulverdiagramme

Die Substanzen wurden in 0,3 mm *Lindemann*-Kapillaren eingeschmolzen. Cu-Kα-Strahlung.

Jede der Verbindungen weist ein eigenes Diagramm auf. $Si(NCS)_4$ und SiO_2 sind darin nicht nachweisbar.

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektralphotometer „Infracord" aufgenommen. Lediglich beim Siliciumtetrarhodanid, das sich als empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit erwies, wurde die Nujoltechnik angewandt. Die abgebildeten Spektren der drei Verbindungen und des Kaliumrhodanides wurden aus KBr-Preßlingen gewonnen, doch zeigen auch die Spektren in Nujol dieselben charakteristischen Absorptionsmaxima. Die Methylverbindungen wurden in Substanz aufgenommen. Methylisothiocyanat schmilzt bei 34°, daher wurde die Substanz und die Natriumchloridzelle vor Aufnahme des Spektrums leicht erwärmt. In Abb. 2 sind die Nujolbanden angekreuzt.

Absorptionsmaxima für die SCN-Gruppierung:

$Si(NCS)_4$	2000 cm^{-1}
$Si(NCS)_4 \cdot 2\,B$	2070—2090 cm^{-1}
CH_3SCN	2180 cm^{-1}
CH_3NCS	2120 cm^{-1}
KSCN	2080 cm^{-1}

Leitfähigkeit

Vergleiche der Leitfähigkeiten in Acetonitril ergaben bei 25° C folgende Werte für die spezif. Leitfähigkeiten:

Pyridin	0,035 Mole/l	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1}
$Si(NCS)_4$	0,0175 Mole/l	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1}
$Si(NCS)_4Py_2$	0,0175 Mole/l	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$ Ohm^{-1}

Infolge der relativ geringen Löslichkeit von $Si(NCS)_4Py_2$ in Acetonitril (0,0180 Mole/l) wurden die Leitfähigkeiten nur bei dieser Konzentration der Substanz und den äquivalenten Konzentrationen der Reaktionspartner bestimmt und gelten als Richtwerte. Die Messungen erfolgten unter Ausschluß von Feuchtigkeit und in wasserfr. Lösungsmittel. Eine Reaktion der Verbindung $Si(NCS)_4Py_2$ mit Acetonitril konnte nicht festgestellt werden. Die Verbindung konnte nach mehrtägigem Stehen der Acetonitrillösung wieder unverändert zurückgewonnen werden, was durch Analyse und Pulverdiagramm festgestellt wurde.

Reaktion mit $FeCl_3$

Löst man die Verbindung $Si(NCS)_4Py_2$ in Benzol und fügt einige Tropfen einer benzol. Lösung von $FeCl_3$ zu, so färbt sich die Lösung sofort tiefrot. Erst bei Zusatz eines großen Überschusses von $FeCl_3$ verschwindet diese Rotfärbung wieder. Die benzol. Lösung von $Si(NCS)_4$ gibt diese Reaktion nicht, bei Zugabe von Pyridin jedoch entsteht sofort die Rotfärbung. Wie Pyridin verhalten sich Chinolin, Isochinolin, α,α′-Dipyridyl. Keine Reaktion ergeben Triäthylamin und Dimethylanilin.

Unser Dank gebührt Herrn Doz. Dr. *K. Hohenlohe* für die Diskussion der Infrarotspektren und Zurverfügungstellung des Gerätes.

Thermische Umlagerung von Acetoxy-cyclohexadienonen, 2. Mitt.:[1]

Von

E. Zbiral, F. Wessely* und J. Jörg

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

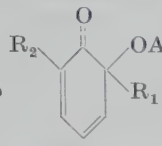
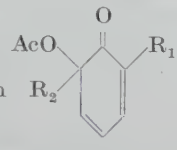
(Eingegangen am 20. März 1961)

Es wird die Frage untersucht, ob bei der thermischen Umlagerung von entsprechend allyl-substituierten o-Benzochinolacetaten der Allyl- oder der Acetoxylrest rascher wandert. Das 2-Allyl-2-acetoxy-cyclohexadienon liefert bei der genannten Reaktion (es sind schon Temperaturen um 100° ausreichend) überwiegend ein Monoacetat des 4-Allylbrenzcatechins. Damit ist bewiesen, daß der Rest $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-C=C$ rascher als der Rest $-O-\underset{|}{C}=O$ in die p-Stellung zur Carbonylgruppe des Chinolacetates wandert. Eine Wanderung des Acetoxylrestes in die o′- oder in die p-Stellung zur Carbonylgruppe, welche zur Bildung von 3-Allyl-brenzcatechin bzw. 2-Allylhydrochinon führen müßte, konnte nicht beobachtet werden. Entsprechend liefert das 2,6-Diallyl-2-acetoxy-cyclohexadienon bei der thermischen Umlagerung überwiegend ein Monoacetat des 3,5-Diallyl-brenzcatechins. Nach einem anderen Mechanismus verläuft die Umlagerung des 2-Methyl-6-allyl-2-acetoxy-cyclohexadienons. Es entsteht neben wenig 2-Methyl-6-allyl-hydrochinon in der Hauptmenge ein Monoacetat des 3-Methyl-5-allyl-brenzcatechins. Es wird also die Allylgruppe durch den in die o′-Stellung wandernden Acetoxylrest verdrängt. Auf diese Reaktion wird näher eingegangen, weil sie in engem Zusammenhang mit der Frage steht, ob

---

* Herrn Prof. Dr. *F. Feigl* zum 70. Geburtstag in alter Freundschaft! *F. W.*

[1] *E. Zbiral, F. Wessely* und *E. Lahrmann*, (gilt als 1. Mitt. dieser Reihe), Mh. Chem. **91**, 331 (1960).

ganz allgemein eine Umlagerung von o-Chinolacetaten vom Typ  in die Isomeren  möglich ist.

In einer früheren Arbeit[1] zeigten wir, daß die o-Benzochinolacetate beim Erhitzen auf höhere Temperaturen unter Bildung von Brenzcatechin- bzw. Hydrochinonderivaten umgelagert werden. Dieses Verhalten konnte auf Grund der weitgehenden Analogie in der Struktur der o-Benzochinolacetate mit der der Zwischenstufen der *Claisen*-Umlagerung[2] verständlich gemacht werden.

An geeignet substituierten o-Benzochinolacetaten sollte nun untersucht werden, ob sich Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit der Acetoxyl- und der dazu analogen Allylgruppierung feststellen lassen. Die einfachste in Betracht kommende Verbindung I, das 2-Allyl-2-acetoxy-cyclohexadienon, haben wir durch die übliche Oxydation des 2-Allylphenols[2] mit Bleitetraacetat[3] dargestellt. Es wurde ein öliges Reaktionsprodukt A erhalten, in dem I zu ca. 34% enthalten ist. Wegen seiner großen thermischen Empfindlichkeit scheidet die Destillation als Reinigungsmethode aus, und da auch andere Verfahren nicht zum Ziel führten, mußten wir mit dem Rohprodukt arbeiten. Der oben angegebene Gehalt folgt aus der Umsetzung mit NaCN[4]. Das erwartete Hydroxynitril III vom Schmp. 72—74,5° wurde in 27proz. Ausbeute erhalten. Wenn man die Annahme macht, daß die Ausbeute an dem Nitril III aus A die gleiche ist wie bei der Umsetzung der anderen o-Chinolacetate mit NaCN, ergibt sich der oben angegebene Gehalt zu 34%.

Wenn man nun A 2—3 Stdn. bei einer Temperatur von 100° beläßt und dann bei 135° (0,5 Torr) destilliert, so erhält man u. a. eine einheitliche Fraktion, die aus IVa besteht. Die Stellung der Acetylgruppe ist nicht sicher; sie wurde auch nicht eigens bestimmt, weil sie für die Fragestellung unwesentlich ist; die in der Formel angegebene lehnt sich an die früher[1] erhobenen Befunde an. Daß es sich bei IVa um ein Monoacetat des 4-Allyl-brenzcatechins handelt, wurde in folgender Weise bewiesen: Hydrierung von IVa und nachfolgende Verseifung lieferte 4-Propyl-brenzcatechin[5].

---

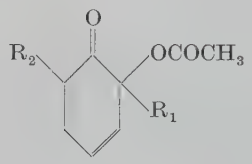
[2] *D. St. Tarbell*, Chem. Reviews **27**, 495 (1940); *L. Claisen*, Ann. Chem. **418**, 90 (1918).

[3] *F. Wessely, G. Lauterbach-Keil* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 811 (1950) und weitere Arbeiten.

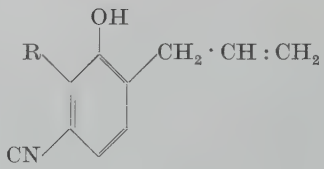
[4] *A. Siegel, P. Stockhammer* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 228 (1957).

[5] *R. R. Delange*, Compt. rend. Acad. Sci. **130**, 659 (1900); vgl. *E. Späth* und *H. Quietensky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1888 (1927).

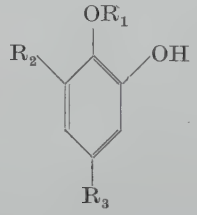
Damit ist die eingangs gestellte Frage entschieden: der Allylrest wandert bei der thermischen Umlagerung wesentlich rascher als die Acetoxylgruppe. Ob die Acetoxylgruppe nicht doch zu einem kleinen Teil in die p-Stellung wandert, können wir noch nicht mit Sicherheit ausschließen.



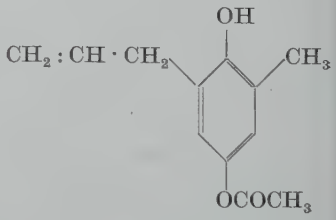
I: $R_1 = CH_2 \cdot CH : CH_2$, $R_2 = H$
Ia: $R_1 = R_2 = CH_2 \cdot CH : CH_2$
II: $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_2 \cdot CH : CH_2$
IIa: $R_1 = CH_2 \cdot CH : CH_2$, $R_2 = CH_3$



III: $R = H$
IIIa: $R = CH_2 \cdot CH : CH_2$



IV: $R_1 = COCH_3$, $R_2 = R_3 = CH_2 \cdot CH : CH_2$
IVa: $R_1 = COCH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = CH_2 \cdot CH : CH_2$
IVb: $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = CH_2 \cdot CH : CH_2$
V: $R_1 = COCH_3$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = CH_2 \cdot CH : CH_2$
VI: $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$



XI

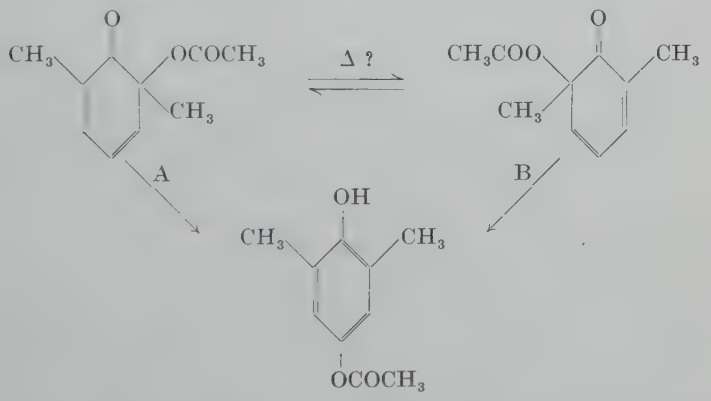
Zu dem gleichen Ergebnis gelangten wir bei der Verbindung Ia. Man erhält das 2,6-Diallyl-2-acetoxy-cyclohexadienon aus dem entsprechenden Phenol[2] ebenfalls durch die Oxydation mit Bleitetraacetat. Auch Ia haben wir nur im Gemisch mit anderen Stoffen als rohes Oxydationsprodukt B erhalten, und zwar aus den Gründen, die schon bei I angeführt worden sind. Den Gehalt an Ia in B haben wir auf die gleiche Art, wie bei I beschrieben, zu 44% festgestellt. Das Hydroxynitril IIIa schmilzt bei 70,5—72°. Auch die Umlagerung von Ia tritt sehr leicht ein. Man erhält ein Monoacetat (IV) des 3,5-Diallyl-brenzcatechins IVb. Die Stellung der Acetylgruppe wurde auch hier nicht bewiesen, sondern aus Analogiegründen[1] angenommen. Die Konstitution von IVb wurde durch Methylierung und anschließende Oxydation mit $KMnO_4$, bei der die 4,5-Dimethoxy-benzoldicarbonsäure-(1,3) (Isohemipinsäure)[6] entsteht, bewiesen.

---

[6] *Sin'iti Kawai* und *Fumiko Yoshimura*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2420 (1938); vgl. *Cl. Favre*, Helv. chim. Acta **36**, 712 (1953).

Mit der von uns festgestellten rascheren Wanderung des Allylrestes in den Verbindungen I und Ia stimmen auch die Ergebnisse von *Curtin* und Mitarbeitern überein. Das 2,6-Dimethyl-2-allyl-cyclohexadienon lagert sich bereits bei 70° rasch in das 2,6-Dimethyl-4-allylphenol bzw. in den 2,6-Dimethyl-phenol-allyläther um[7]. Die von uns bisher untersuchten Acetoxy-cyclohexadienone (o-Chinolacetate), die in den Stellungen 2 und 6 keinen Allylrest tragen, erleiden bei dieser Temperatur überhaupt keine sichtbare Veränderung außer einer allerdings wesentlich langsamer verlaufenden Dimerisierung[8].

Die eben dargelegten experimentellen Ergebnisse regten auch dazu an, die von uns schon früher gefundene bevorzugte Bildung von Brenzcatechinderivaten gegenüber Hydrochinonabkömmlingen bei der thermischen Umlagerung der o-Chinolacetate[1] von einem anderen Blickwinkel aus zu betrachten. Das Verhältnis Brenzcatechinderivat : Hydrochinonderivat lag bei ca. 3,5 : 1. Es kann, wie wir kürzlich am 2-Methyl-5-propyl-o-benzochinolacetat VII, das in das 3-Methyl-6-propyl-brenzcatechin VIII und das 2-Methyl-5-propyl-hydrochinon IX umgelagert wird, fanden, sogar bei 6 : 1 liegen.



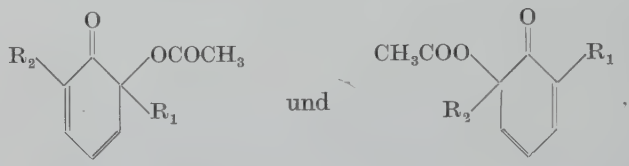
Aus welchen Gründen ist die o'-Wanderung des Acetoxylrestes gegen die p-Wanderung begünstigt? Wir untersuchten zunächst die Verhältnisse an o-Chinolacetaten mit besetzter o'-Stellung. Tritt auch dann bei der Thermobehandlung eine Wanderung des Acetoxylrestes, d. i. an das C-Atom 6, ein? Am Beispiel des 2,6-Dimethyl-o-chinolacetates seien die Verhältnisse erläutert. Die Frage lautet: Ist das erhaltene Reaktionsprodukt (Hydrochinonderivat) nur auf dem Weg A oder mindestens zum Teil auch auf dem Weg B entstanden?

---

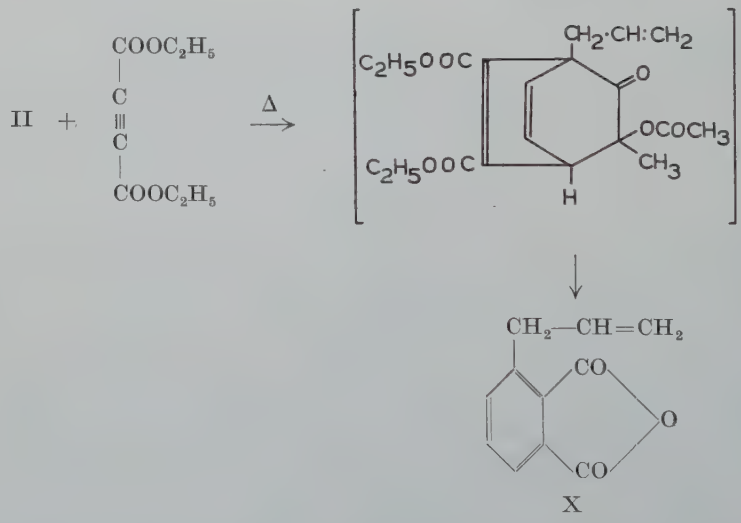
[7] *D. Y. C. Curtin* und *H. W. Johnson jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2276 (1954).

[8] *W. Metlesics* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 108 (1957).

Wir wollen hier darauf verzichten, des Näheren auszuführen, daß es auch unter Verwendung von C- oder O-Isotopen nicht möglich ist zu entscheiden, auf welchem Wege das Hydrochinonmonoacetat entsteht. Einer Entscheidung würde man näher kommen, wenn es gelänge, die beiden möglichen isomeren o-Chinolacetate



bei denen die Reste R_1 und R_2 sehr ähnlich sein müßten (z. B. CH_3— und CH_3CH_2—), zunächst rein darzustellen. Bei einer kurzzeitigen thermischen Umlagerung (Gasphase) wäre dann neben dem Aromatisierungsprodukt (Hydrochinon-monoacetat) im Falle einer o,o′-Umlagerung eine teilweise Umwandlung des einen Isomeren in das andere zu erwarten. Der Durchführung dieser scheinbar einfachen Versuche stellen sich aber bestimmte, hier nicht näher zu erörternde Schwierigkeiten methodischer Art in den Weg.



X

Nun bot sich uns wenigstens für einen speziellen Fall (Verbindung II) die Möglichkeit, zu untersuchen, ob überhaupt bei in 6-Stellung substit. o-Chinolacetaten eine derartige Umlagerung möglich ist. Stellt man von einem 2-Methyl-6-allyl-phenol[9] ausgehend durch PbTA-Oxydation das Gemisch aus II und IIa her, so gelingt es unschwer, Verbindung II aus

[9] *L. Claisen* und *O. Eisleb*, Ann. Chem. **401**, 56 (1914).

dem Reaktionsgemisch rein abzutrennen. Dies wird vor allem dadurch ermöglicht, weil man von IIa eine ebensolche „Thermolabilität" wie von I und Ia erwarten mußte. Aus diesem Grunde erhitzten wir das Oxydationsgemisch in Toluol (3 Stdn. lang) auf 115—120° (Allylwanderung bei 100—120°) und konnten so anschließend reines II gewinnen.

II wurde zur weiteren Charakterisierung der Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-diäthylester[10] unterworfen. Es entstand das 3-Allyl-phthalsäureanhydrid X vom Schmp. 158—160°.

Verbindung IIa hingegen hätte bei dieser Reaktionsfolge das 3-Methyl-phthalsäureanhydrid[10] vom Schmp. 119° geben müssen.

Unterwirft man nun II der thermischen Umlagerung — diese haben wir sowohl in Lösung (Erhitzen in o-Dichlorbenzol auf 180—190°), als auch durch kurzzeitiges Erhitzen in der Gasphase auf 450° durchgeführt — so erhält man als Hauptreaktionsprodukt das Monoacetat V des 3-Methyl-5-allyl-brenzcatechins neben wenig XI. Die Konstitution von V ergibt sich durch Hydrierung des Verseifungsproduktes, wobei 3-Methyl-5-propyl-brenzcatechin vom Schmp. 43,5—44° resultiert. Letzteres (VI) erhält man auch durch Oxydation von 2-Methyl-4-propyl-phenol mit K-Nitrosodisulfonat („*Teuber*-Oxydation")[11] und anschließende katalyt. Hydrierung des dabei entstehenden o-Chinons.

Damit ist also für das 2,6-disubstituierte o-Chinolacetat II eine o,o'-Umlagerung des Acetoxylrestes nachgewiesen. Der Mechanismus dieser „Verdrängungs-Reaktion", bei der II in V übergeht, kann aber nach zwei prinzipiell verschiedenen Arten formuliert werden:

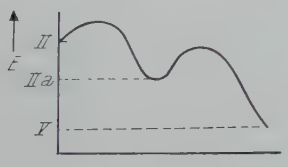
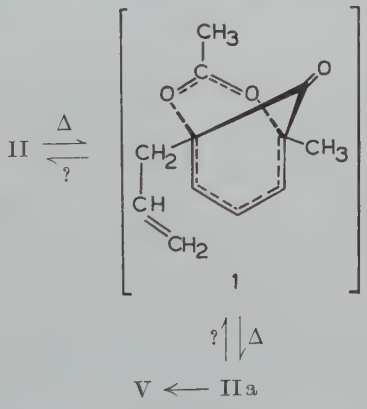


Abb. 1.



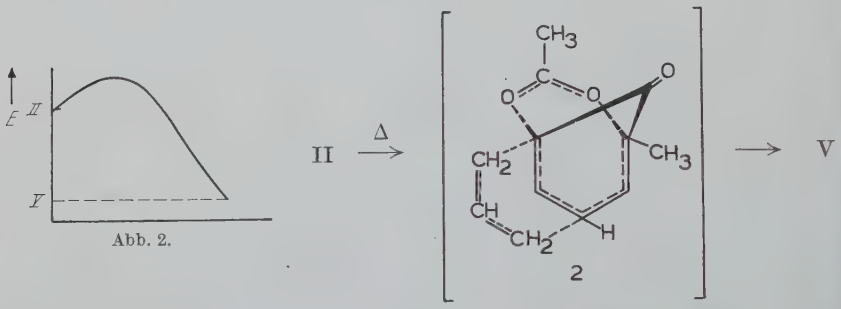
1. II wird über einen Übergangszustand 1 in IIa als wenn auch unter den Versuchsbedingungen sehr kurzlebiges Zwischenprodukt umgewandelt. Dieses wird dann über einen zweiten Übergangszustand in das unter

[10] *F. Wessely* und *H. Budzikiewicz*, Mh. Chem. **90**, 62 (1959).
[11] *H.-J. Teuber* und *G. Staiger*, Chem. Ber. **88**, 802 (1955).

den eingehaltenen Reaktionsbedingungen stabile Endprodukt V umgewandelt (Abb. 1).

2. Von einem anderen Übergangszustand 2 aus wird in einem 4-Zentrenprozeß direkt V gebildet (Abb. 2).

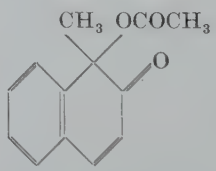
Abb. 2.



Zwischen den Möglichkeiten 1 und 2 ist gegenwärtig nicht zu entscheiden.

Es bleibt auch ungewiß, ob bei der thermischen Umlagerung des 2,6-Dimethyl-o-chinolacetates das Hydrochinon-monoacetat auf dem Wege A oder B entsteht. Der Weg B wäre nur denkbar, wenn durch günstige energetische und eventuell entropische Faktoren die Umlagerung in das isomere o-Chinolacetat viel rascher verliefe als die p-Wanderung des Acetoxylrestes. Darüber lassen sich aber gegenwärtig keine sicheren Aussagen weder in positivem noch in negativem Sinne machen.

Ebensowenig ist es möglich, zu erklären, warum bei der thermischen Umlagerung der in der 6-Stellung nicht substituierten o-Chinolacetate die Geschwindigkeit der Bildung der Brenzcatechinderivate größer ist als die der Hydrochinon-Verbindungen. Man wird vor allem energetische Ursachen anzunehmen haben, aber unter Umständen auch entropische Faktoren nicht ausschließen dürfen.

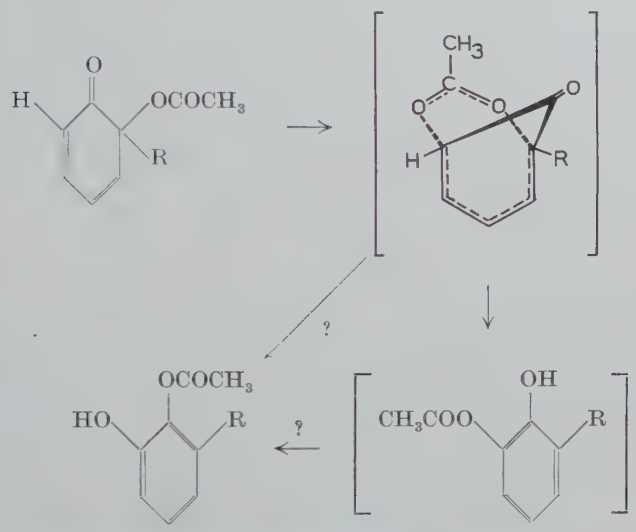


XII

Es gibt aber Fälle, in welchen mit großer Sicherheit eine o,c'-Wanderung eines Acetoxylrestes in einem -o-Acetoxy-„dien"-on-system auszuschließen ist. Das ist z. B. bei der Verbindung XII[12] der Fall. Denn in dem Übergangszustand, der zur Bildung eines Brenzcatechinderivates

[12] *K. Fries* und *E. Hübner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 446 (1906).

führt, muß eine Umbildung des Elektronensystems des Dienons eintreten, wie sie etwa durch das folgende Bild angedeutet werden kann:



Bei der Verbindung XII muß aber die Bildung eines derartigen Übergangszustandes eine wesentlich höhere Energie erfordern, weil eine der Doppelbindungen des Dienonsystems im anellierten aromatischen Kern liegt. Diese Voraussage konnte auch bestätigt werden: nach 3stdg. Erhitzen auf 190° konnte XII praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.

Experimenteller Teil*

1. Darstellung der Acetoxy-cyclohexadienone

Wenn nicht anders angegeben, wurde wie folgt verfahren: Das betreffende Phenol wurde in der gleichen bis doppelten Menge $CHCl_3$ mit der nötigen Menge Bleitetraacetat (PbTA) bei der angegebenen Temp. oxydiert und nach 30 bis 60 Min. das $CHCl_3$ im Vak. entfernt. Der dunkelrote, viskose, zum Teil kristalline Rückstand wurde mit Äther gut digeriert, die Bleisalze abgetrennt und die äther. Lösung mit gesätt. $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert, hernach mit Wasser gewaschen und über NaCl getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers im Vakuum verblieb ein viskoses Produkt, das unmittelbar für die entsprechenden Reaktionen eingesetzt wurde.

a) *2-Allyl-2-acetoxy-cyclohexadienon I:* Hier wurde von der allgemeinen Vorschrift abweichend in Eisessig gearbeitet. Zu einem Brei von 300 g PbTA

* Sämtliche Schmp.-Bestimmungen wurden im *Kofler*-Apparat (Thermometerablesung) ausgeführt. Die Destillationen und Sublimationen wurden, wenn nicht anders angegeben, im Kugelrohr ausgeführt. Die Destillations- bzw. Sublimationstemp. sind Luftbadtemp.

in 100 ml Eisessig wurde bei einer Temp. um 25° eine Mischung von 45 g 2-Allyl-phenol in 50 ml Eisessig unter Rühren langsam zutropfen gelassen. Der Eisessig wurde im Vak. entfernt, der Rückstand mit Äther digeriert und die äther. Lösung von den unlöslichen Bleisalzen abgetrennt. Nach dem Ausschütteln der Ätherphase mit gesätt. $NaHCO_3$-Lösung und Waschen mit Wasser trockneten wir über NaCl und entfernten den Äther im Vak. Aus dem Rückstand wurden die niedrigmolekularen Bestandteile herausgelöst, indem man den Rückstand in Äther löste und durch Zugabe der gleichen Menge Petroläther die harzigen Bestandteile ausfällte. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Die so gewonnene rote Lösung wurde 36 Stdn. stehen gelassen und dann im Vak. eingeengt. Während der ganzen Aufarbeitung wurde eine Temp. von 30° nicht überschritten.

Man erhielt 44 g zähflüssiges, rotes Öl A, das im Eisschrank aufbewahrt wurde.

Aus der Umsetzung von A mit NaCN (s. S. 663) ergibt sich ein Gehalt von ca. 15 g an I, d. i. 34%.

Die Ausb. an I, bez. auf eingesetztes Phenol beträgt 23,3%.

b) *2,6-Diallyl-2-acetoxy-cyclohexadienon Ia:* 40 g 2,6-Diallyl-phenol ergaben bei Oxydation mit 160 g PbTA (Temp. — 5 bis + 5°) 43 g rotes Öl, B. Aus der Umsetzung von B mit NaCN (s. S. 663) ergibt sich ein Gehalt von ca. 19 g Ia in B (44%); dies entspricht einer Ausbeute von 35,6%*.

c) *2-Methyl-6-allyl-2-acetoxy-cyclohexadienon II:* 40 g 2-Methyl-6-allyl-phenol ergaben bei Oxydation mit 190 g PbTA (Temp. 0 bis 5°) 50,5 g rotes Öl, welches neben hochmolekularen Produkten, sowie 2-Methyl-6-allyl-p-chinon, sowohl II als auch sehr wahrscheinlich IIa enthält. Um letzteres zu aromatisieren (siehe dazu I → IVa, Ia → IV, Seite 655f), wurde das Reaktionsprodukt in 120 ml Toluol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt (115°), hierauf das Toluol im Vak. entfernt und der Rückstand im Baronikolben destilliert.

Die bei 80—100°/0,001 Torr übergehende Fraktion (19,56 g) unterwarfen wir zur Chinon-Abtrennung der Wasserdampf-Destillation[13] im Wasserstrahlvak., wobei 4 l Wasser abdestilliert wurden und die Temp. des Kolbeninhaltes 40° nicht überschritt. Die nicht mit Wasserdampf flüchtigen Anteile wurden ausgeäthert und erneut im Baronikolben destilliert.

Die bei 85—88°/0,05 Torr übergehende Fraktion (3,8 g, d. s. 6,8%)[13] stellt reines II dar:

$C_{12}H_{14}O_3$ (206,23). Ber. C 69,88, H 6,84. Gef. C 70,03, H 6,83.

UV-Spektrum: Maximum 305 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}572$), Minimum 265 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}000$). Die Konstitution von II wird auch bewiesen durch die weiter unten beschriebene Umsetzung mit Acetylendicarbonsäureester.

d) *2-Methyl-5-propyl-2-acetoxy-cyclohexadienon VII:* 4,05 g 2-Methyl-5-propyl-phenol ergaben bei der Oxydation mit 20 g PbTA (Temp. 7—10°) und der darauffolgenden Destillation im Baronikolben (80—85°/0,005 Torr) 0,5 g großteils kristallines Produkt, das zur Entfernung der Chinonanteile der Wasserdampfdestillation[13] im Vak. unterworfen wurde. Nach Abdestillieren von 600 ml Wasser wurde der Rückstand bei 75—85°/0,001 Torr destilliert und ergab 0,48 g (8,6%) fast farbloses Öl, das sofort zu einer kristallinen Masse erstarrte und nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther (1:4) bei 67—68° schmolz.

[13] Dies ist eine sehr einfache, aber keineswegs quantitative Trennmethode, die bez. des Chinolacetat-Anteiles relativ verlustreich sein dürfte.

* Bezogen auf eingesetztes Diallylphenol.

2. Umsetzung mit NaCN

Man vereinigte ca. 5proz. Lösungen von Cyclohexadienon in absol. Methanol mit Lösungen von NaCN in absol. Methanol und ließ 12—24 Stdn. stehen; hierauf verdünnten wir mit Wasser auf das 3—4fache Volumen und leiteten CO_2 ein, bis die Lösung ein pH 7,5 zeigte. Nun wurde mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, die äther. Phase über Na_2SO_4 getrocknet und nach Abdampfen des Äthers destilliert.

a) *5-Cyan-2-allyl-phenol III:* Aus 4 g A erhielt man 0,9 g (27,2%) eines sehr reinen Produktes (120—160°/0,3 Torr), das nach Entfernen der öligen Anteile auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther (1:4) bei 72—74,5° schmolz.

$C_{10}H_9NO$ (159,18). Ber. N 8,80. Gef. N 9,00.

Berechnet man die erhaltenen 0,9 g als 80proz. Umsetzung des Chinolacetates mit NaCN, so beträgt der Gehalt an I in A 1,36 g (d. s. 34%).

b) *3-Cyan-2,6-diallyl-phenol IIIa:* Aus 0,5 g B gewannen wir ein bei 80—120°/0,001 Torr übergehendes, sofort kristallisierendes Öl. Nach Abpressen auf Ton (0,15 g, d. s. 35%) und Umkristallisieren aus verd. Äthanol schmolz IIIa bei 70,5—72°:

$C_{13}H_{13}NO$ (199,24). Ber. N 7,03. Gef. N 7,12.

Berechnet man so wie oben die erhaltenen 0,15 g als 80proz. Ausbeute, so ergibt sich der Gehalt an Ia in B zu 44%.

3. Thermische Umlagerung der Acetoxy-cyclohexadienone

Die thermische Umlagerung führte man entweder so wie früher in der Gasphase[1] oder in o-Dichlorbenzol als inertem Lösungsmittel durch. Wenn wir nach letzterer Methode arbeiteten, verfuhren wir wie folgt: Das Acetoxy-cyclohexadienon wurde in der 4—6fachen Menge o-Dichlorbenzol 3—4 Stdn. zum Sieden erhitzt, hierauf das o-Dichlorbenzol bei 50°/0,005 Torr entfernt und der Rückstand destilliert.

a) *Monoacetat IVa des 4-Allyl-brenzcatechins:* 20 g A (das entspricht 6,8 g I) wurden in 100 ml Toluol 3 Stdn. bei 100° gehalten und nach Entfernung des letzteren im Baronikolben bei 0,5 Torr destilliert:

1. Fraktion: rötliches Öl, bei 75—76° übergehend (1 g);
2. Fraktion: 79—130° (2,5 g);
3. Fraktion: 135—136°, 4,75 g eines gelb verfärbten, viskosen Öles; dieses stellt IVa dar; die Ausbeute, bezogen auf vorhandenes I, ergibt sich somit zu 70%.

b) *Monoacetat IV des 3,5-Diallyl-brenzcatechins:* Hier erübrigte sich eine besondere Umlagerung, da die Destillationstemp. von IV die Umlagerungstemp. (s. dazu IVa) bereits überschreitet. Wir setzten 40 g B, ein, das entspricht 17,6 g von Ia. Bei der Destillation im Baronikölbchen bei 0,01 Torr erhielt man 2 Fraktionen:

1. 9,2 g eines von 96—122° übergehenden, orange gefärbten Öles;
2. Bei 122—123° sammelten wir 12,7 g eines gelb verfärbten Öles IV, d. i. 72% bezogen auf vorhandenes Ia.

c) 1,17 g II ergaben nach Umlagerung in o-Dichlorbenzol bei 90—115°/0,005 Torr 0,92 g (78,6%) gelbes Öl, das aus V und XI besteht; dies folgt aus der weiter unten beschriebenen Verseifung.

d) 0,44 g VII ergab nach Umlagerung in der Gasphase ein bei 75—110°/0,005 Torr destillierendes gelbes Öl (0,37 g, d. s. 84%), das ein Gemisch der Monoacetate des 3-Methyl-6-propyl-brenzcatechins und des 2-Methyl-5-propyl-hydrochinons darstellt.

e) XII ließ sich nach 3 Stdn. Erhitzen in o-Dichlorbenzol wieder unverändert in 93% Ausb. zurückgewinnen.

4. Verseifung der Monoacetate

Die Verseifung wurde in allen Fällen gleich ausgeführt: Das Monoacetat wurde in der 20fachen Menge eines (1:1)-Gemisches aus Methanol und 10proz. H_2SO_4 emulgiert und 1—2 Stdn. unter Rückfluß gehalten, wobei sich eine klare Lösung bildete. Nach anschließender Entfernung des Methanols im Vak. wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase über NaCl getrocknet und der Rückstand nach Abdampfen des Äthers destilliert. Die entsprechenden Allylverbindungen wurden (mit Ausnahme von IVb) anschließend katalytisch hydriert.

a) *4-Propyl-brenzcatechin:* 4,75 g IVa hydrierten wir in alkohol. Lösung an Pd-Mohr. Bei der anschließenden Verseifung resultierten 3,48 g eines bei 100—130°/0,3 Torr übergehenden, orange gefärbten Öles, aus dem durch die Bleisalzmethode (s. S. 666) bei 115—130°/0,3 Torr 2,65 g (70,5%) sofort kristallisierendes 4-Propyl-brenzcatechin isoliert werden konnte, welches bei 58—59° schmolz (aus Benzol-Petroläther 1:4). Es gibt mit $FeCl_3$ in Äthanol eine grüne Färbung. Im Mischschmp. mit einem authent. Produkt trat keine Depression ein.

b) *3,5-Diallyl-brenzcatechin IVb:* 4 g IV lieferten nach der Verseifung bei 100—140°/0,005 Torr 3 g (91%) eines orange gefärbten Öles IVb. Dieses gab mit einer 1proz. Lösung von $FeCl_3$ in absol. Methanol eine Grünfärbung und mit frisch gefälltem Ag_2O in Äther eine tiefrot gefärbte Lösung (Bildung eines o-Chinons).

c) Das Gemisch aus V und XI (0,92 g) ergab bei der Verseifung ein bei 75—100°/0,001 Torr destillierendes, orange gefärbtes Öl (0,67 g, d. s. 92%), welches 3-Methyl-5-allyl-brenzcatechin und 2-Methyl-6-allyl-hydrochinon enthielt. Nach Trennung der beiden Isomeren über die Bleisalze erhielt man 0,35 g (48%) 3-Methyl-5-allyl-brenzcatechin bei 76—85°/0,001 Torr als fast farbloses Öl, welches mit $FeCl_3$ und Ag_2O die für Brenzcatechine charakteristischen Reaktionen gibt.

Nach der anschließenden Hydrierung (Alkohol, Pd-Mohr) ging das gewonnene 3-Methyl-5-propyl-brenzcatechin bei 76—85°/0,001 Torr als farbloses, bald kristallisierendes Öl über, welches nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 43,5—44° schmolz und sich im Mischschmp. und auch papierchromatographisch mit VI identisch erwies

$C_{10}H_{14}O_2$ (166,21). Ber. C 72,26, H 8,49. Gef. C 72,14, H 8,62.

Das nach der Brenzcatechin-Abtrennung zurückgebliebene 2-Methyl-6-allyl-hydrochinon konnte nur als ein bei 100—140°/0,001 Torr destillierendes braunes Öl zu 0,04 g (5,5%) erhalten werden. Bei der darauf folgenden Hydrierung erhielt man bei 65—85°/0,001 Torr neuerdings ein braunes Öl, aus dem das 2-Methyl-6-propyl-hydrochinon XIII vom Schmp. 101—102° (aus Benzol-Petroläther) isoliert werden konnte. XIII war im Mischschmp. und papierchromatographisch identisch mit einem Vergleichspräparat, das aus

2-Methyl-6-allyl-phenol durch Oxydation mit K-Nitrosodisulfonat[14] und anschließende Hydrierung dargestellt wurde.

d) 0.37 g des Gemisches der Monoacetate von VIII und IX ergaben zwei Rohfraktionen:

1. Ein bei 60—70° 0,001 Torr übergehendes Kristallisat, das mit $FeCl_3$ eine positive Brenzcatechinreaktion gab: 3-Methyl-6-propyl-brenzcatechin VIII;
2. ein bei 70—95° 0,001 Torr übergehendes Kristallisat, das sich gegen $FeCl_3$ negativ verhielt: 2-Methyl-5-propyl-hydrochinon IX.

Die Gesamtausbeute betrug 0,29 g (98%).

Da 3-Methyl-6-propyl-brenzcatechin kein schwerlösliches Bleisalz bildet[15], konnte die sonst bewährte Methode zur Reinigung obiger Fraktionen nicht herangezogen werden. Wir sublimierten daher beide Fraktionen bei 0,001 Torr in einem Rohr, das auf einer Länge von 15 cm einen Temp.-Abfall von 110° auf 25° aufwies, und konnten dabei eine genügende Auftrennung erzielen. Dabei betrug die Ausbeute an VIII 0,20 g (67%), an IX 0,03 g (10%). VIII wurde aus Petroläther umkristallisiert und zeigte einen Schmp. von 68—71°.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166,21). Ber. C 72,26, H 8,49. Gef. C 72,72, H 8,63.

IX schmolz nach nochmaliger Sublimation und Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther so wie das bereits beschriebene[16] Hydrochinon bei 138 bis 140°.

5. Addition von Acetylendicarbonsäure-diäthylester

3-Allyl-o-phthalsäure-anhydrid X: 0,46 g II ergaben nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren[10] ein Additionsprodukt, das bei 128 bis 135°/0,001 Torr überging. Nach der angegebenen Aufarbeitung erhielten wir bei 95—140°/0,001 Torr mit Öl vermengte, weiße Kristalle X, die nach Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 158—159° schmolzen:

$C_{11}H_8O_3$ (188,17). Ber. C 70,21, H 4,29. Gef. C 69,32, H 4,42.

6. Weitere Abbauprodukte und Darstellungsmethoden

a) *4,5-Dimethoxy-isophthalsäure (Isohemipinsäure):* 2,95 g IVb wurden in 100 ml mit Stickstoff sauerstoffrei gemachter 10proz. NaOH bei 60° mit Dimethylsulfat kräftig geschüttelt, hernach ausgeäthert und die Ätherphase über NaCl getrocknet. Durch Destillation erhielt man bei 100 bis 120°/0,005 Torr 2,30 g (68%) 3,5-Diallyl-1,2-dimethoxybenzol als gelbes Öl.

Davon wurden 0,5 g in einer Mischung von 100 ml 10proz. $NaHCO_3$-Lösung und 20 ml 5proz. NaOH in der Siedehitze durch Zutropfen von 350 ml 1proz. $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung oxydiert. Nach Absaugen vom MnO_2 wurde angesäuert, im Extraktor mit Äther ausgezogen und die Ätherphase über NaCl getrocknet. Bei der darauffolgenden Destillation sublimiert zuerst Oxalsäure, sodann erhält man bei 160 bis 190°/0,001 Torr Kristalle, die bei 246—249° schmelzen und im Mischschmp. mit authentischer Isohemipinsäure keine Depression zeigen.

---

[14] Vgl. *H.-J. Teuber* und *G. Jellinek*, Chem. Ber. **85**, 95 (1952).

[15] Das gleiche Verhalten wurde am 3,6-Dimethyl-brenzcatechin beobachtet.

[16] *M. H.-P. Bayrac*, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**, 979 (1895).

b) *3-Methyl-5-propyl-brenzcatechin VI:* 0,2 g 2-Methyl-4-propyl-phenol[17] wurden mit K-Nitrosodisulfonat[11] oxydiert. Das erhaltene rohe 3-Methyl-5-propyl-o-chinon wurde sofort katalytisch (Pd-Mohr) hydriert, wobei 80% des ber. Volums Wasserstoff aufgenommen wurden. Das bei 70—95°/0,001 Torr übergehende gelbe Öl (0,2 g, d. s. 91%) wurde über das Bleisalz gereinigt und kristallisierte nach Destillation bei 70—85°/0,001 Torr sofort aus. Nach Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther schmolz VI bei 41—43°.

c) *2-Methyl-5-propyl-phenol*[18]: Zu einer Lösung von 3-Amino-4-methyl-propiophenon[19] in 20proz. H_2SO_4 wurde bei einer Temp. von — 5 bis 0° eine gesätt. $NaNO_2$-Lösung zugetropft. Hernach wurde auf 70° erwärmt und das gebildete *3-Hydroxy-4-methyl-propiophenon* durch Wasserdampf-Destillation abgetrennt. Das mit Äther aus dem Destillat isolierte Produkt wurde in Lauge gelöst, die alkal. Phase ausgeäthert und das Propiophenon durch Ansäuern isoliert. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther (1:1) schmolz es bei 120—122°.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164,20). Ber. C 73,14, H 7,37. Gef. C 73,42, H 7,64.

Dieses Produkt wurde nun 30 Stdn. der *Clemmensen*-Reduktion mit amalgiertem Zink und HCl (1:2) in Toluol unterworfen. Das gebildete *2-Methyl-5-propyl-phenol* ging bei 114—115°/11 Torr über.

7. Bleisalzmethode[20]

1. Das nach der Verseifung der Monoacetate erhaltene Brenzcatechin-Hydrochinon-Gemisch wurde in wenig Methanol gelöst, dann mit Wasser zu einer ca. 1proz. Lösung verdünnt (wobei meist Trübung infolge ausgeschiedenen Öls auftrat) und mit einer gesätt. wäßr. Lösung von Blei(II)-acetat, die durch wenige Tropfen Eisessig geklärt war (die Lösung muß dabei neutral bleiben, sonst keine Fällung!), in geringem Überschuß versetzt, wobei ein voluminöser weißer Niederschlag des Brenzcatechin-Bleisalzes ausfiel. Dieser wurde durch Filtration abgetrennt und je zweimal mit Wasser, Methanol und Äther gut gewaschen, hierauf in Äther suspendiert und durch Schütteln mit 10proz. H_2SO_4 zersetzt. Anschließend trocknete man über NaCl und entfernte den Äther.

2. Im Filtrat des obigen Niederschlags lagen jeweils die Hydrochinon-Anteile vor, welche mit Äther im Extraktor ausgezogen wurden.

8. Ausführung der Papierchromatogramme

Es wurde jedesmal nach zwei verschiedenen Methoden gearbeitet:

1. Papier: S & S 2043 a, absteigend; Laufmittel: Benzol-Eisessig-Wasser (4:1:5); Entwicklung: a) 1proz. Lösung von $FeCl_3$ in absol. Methanol; b) ca. 1proz. Lösung von diazotierter Sulfanilsäure in Äthanol-Wasser (1:1); anschließendes Bedampfen mit NH_3.

2. Papier: S & S 2043 b, mit Borat-Puffer[21] (pH 8,7) fünfmal imprägniert, absteigend; Laufmittel: n-Butanol-Wasser (1:1); Entwicklung: w. o. Herstellung des Boratpuffers: 1000 ml 0,1 m Borsäure werden mit 30 ml n NaOH vermengt und mit weiterer n NaOH das pH auf 8,7 eingestellt.

[17] *K. v. Auwers* und *E. Janssen*, Ann. Chem. **483**, 57 (1930).

[18] *M. H.-P. Bayrac* erhielt das Phenol durch Kalischmelze von 1-Methyl-4-propyl-benzolsulfonsäure-(2); Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**, 894 (1895).

[19] *W. H. Hartung* und *J. C. Munch*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2570 (1929).

[20] Vgl. *E. Späth* und *H. Quietensky*[5].

[21] *I. M. Hais* und *K. Macek* „Handb. Papierchrom." I, 314 (Jena 1958).

Über neue Ester der Nicotinsäure mit natürlichen und synthetischen Sexualhormonen*

Von

Helmut Weichsel und **Konrad L. Zirm**

Aus dem Forschungslaboratorium
der Lannacher Heilmittel Gesellschaft m. b. H.
(Leiter: Prof. Dr. med. et Dr. rer. nat. Konrad L. Zirm)

(Eingegangen am 17. April 1961)

A. Pongratz und *K. L. Zirm* haben eine Reihe neuer Nicotinsäureester bzw. Nicotinsäureamide synthetisiert, von welchen insbesonders der Morphin-bis-nicotinsäureester, der Codein-nicotinsäureester, der N-Allylnormorphin-bis-nicotinsäureester, der 7-Hydroxyäthyltheophyllin-nicotinsäureester, ferner der 4-Nicotinoylaminobenzoesäure-(β-diäthylaminoäthyl)-ester hervorzuheben sind[1]. Die interessanten pharmakologischen Eigenschaften dieser neuen Nicotinsäure-Verbindungen wurden von *K. L. Zirm* und *A. Pongratz* eingehend studiert[2] und ihr Wert für die Therapie durch zahlreiche klinische Untersuchungen belegt[3].

Wir durften daher erwarten, daß auch die Verknüpfung der Nicotinsäure mit den natürlichen Hormonmolekülen Testosteron (I), Oestron (II) und Oestradiol (III) sowie den synthetischen Oestrogenen Diäthylstilboestrol (IV), Hexoestrol (V) und Dienoestrol (VI) zu neuen und wert-

* In Österreich und in anderen Ländern zum Patent angemeldet.

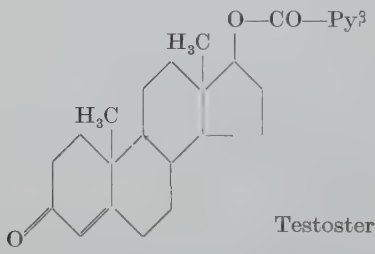
[1] *A. Pongratz* und *K. L. Zirm*, Mh. Chem. **88**, 330 (1957); **91**, 396 (1960).

[2] *K. L. Zirm* und *A. Pongratz*, Arzneim.-Forsch. **9**, 511 (1959); **10**, 127, 412 (1960); I. Mitt. *A. Pongratz*, Scientia Pharmac. [Wien] **25**, 272 (1957).

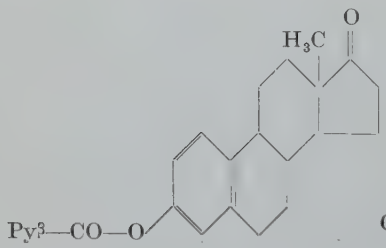
[3] *J. Skursky*, Wr. Med. Wschr. **107**, 678 (1957); *G. Gipperich*, Therap. Umsch. [Bern] XV, Nr. 3 (1958); *A. Briem*, Wr. Med. Wschr. **108**, Nr. 31 (1958); *A. Klinger*, Asklepios **5**, Heft 1 (1958); *G. Wiedermann* und *F. Muhar*, Wr. Z. inn. Med. **40**, Heft 4 (1959); *H. Droschl*, Asklepios **6**, Nr. 2 (1959); *O. Mayrhofer*, Wr. Med. Wschr. **110**, Nr. 4 (1960); *St. Georgiew*, Therap. Umschau **17**, Nr. 3 (1960); *O. Schmid-Schmidsfelden*, Anaesthesist **9**, 4. Heft (1960); *B. Palmer*, Svenska Läkartidn. **1961**, im Druck; *G. Zanoni*, Asklepios **8**, Nr. 2 (1961) im Druck.

vollen Pharmakas führt, was in der Tat der Fall ist und worüber ausführlich in einer gesonderten Mitteilung berichtet werden wird.

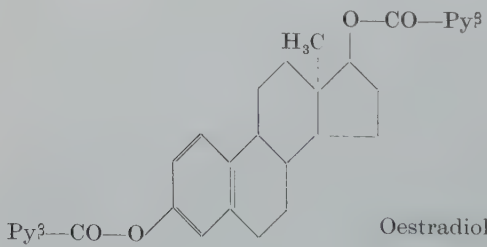
Die genannten Ester der Nicotinsäure lassen sich bequem und in guten Ausbeuten durch Umsetzen der Hormone entweder mit Nicotinsäure selbst in Anwesenheit wasserabspaltender und säurebindender Medien gewinnen; ebenso lassen sie sich durch Einwirkung von Nicotinsäureanhydrid auf die Hormonmoleküle entweder im Schmelzfluß oder in Gegenwart von Solventien darstellen. Schließlich gelingt die Synthese der Ester auch mit dem Hydrochlorid des Nicotinsäurechlorides in Gegenwart säurebindender Mittel, wie dies bekanntlich die tertiären Basen sind.



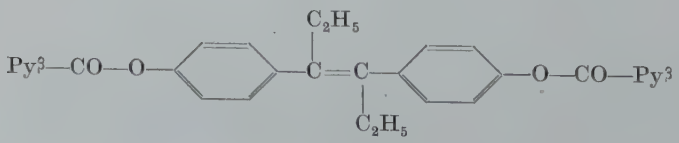
Testosteron-17-nicotinsäureester (I)



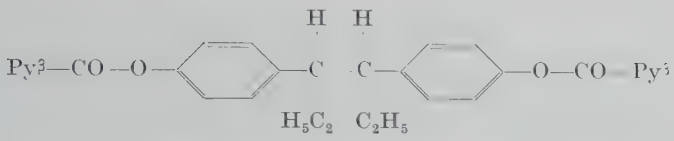
Oestron-3-nicotinsäureester (II)



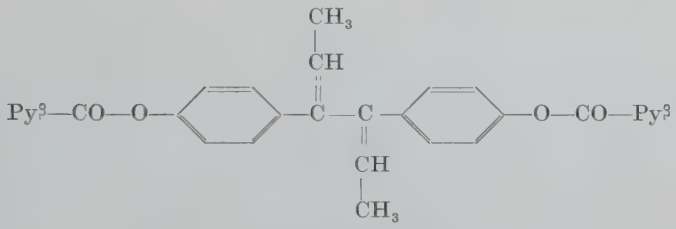
Oestradiol-3,17-bis-nicotinsäureester (III)



Diäthylstilboestrol-4′,4″-bis-nicotinsäureester (IV)



Hexoestrol-4′,4″-bis-nicotinsäureester (V)



Dienoestrol-4′,4″-bis-nicotinsäureester (VI)

Experimenteller Teil

Testosteron-17-nicotinsäureester (I)

a) 14 g Nicotinsäureanhydrid werden in einem Bade auf 140° erwärmt und hierauf 15 g Testosteron zugegeben. Man hält unter oftmaligem Umrühren bei dieser Temperatur. Die nach dem Erkalten zerkleinerte Schmelze nimmt man mit 500 ccm Wasser auf, neutralisiert mit $NaHCO_3$, wobei sich das Reaktionsprodukt kristallin abscheidet. Man erhält so 13,7 g der Verbindung, die nach Umkristallisieren aus Aceton bei 187 -188° schmilzt.

$C_{25}H_{31}NO_3$.	Ber.	C 76,28,			H 7,95,		N 3,56.	
	Gef.	C 76,40,	76,34,		H 7,69,	7,79,	N 3,72,	3,71.

b) 5 g Nicotinsäurechlorid-hydrochlorid werden mit 20 ccm wasserfreien Pyridins versetzt und hierauf 7 g Testosteron unter Rühren zugefügt. Nach weiterem 1stdg. Rühren auf dem Dampfbade erhält man eine rötlich-gelbe Lösung. Nach dem Erkalten nimmt man mit 200 ccm Wasser auf, scheidet das kristalline Rohprodukt durch Neutralisieren mit $NaHCO_3$ ab, saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet im Vak. und erhält 6,65 g I. Schmp. (aus Aceton) 187—188°; der Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Verb.I: keine Depression.

Oestron-3-nicotinsäureester (II)

a) 8 g Nicotinsäureanhydrid werden zum Schmelzen gebracht und in die Schmelze 5 g Oestron unter Rühren eingetragen. Man hält 30 Min. bei 130°, zerkleinert die erkaltete Schmelze, nimmt mit 500 ccm Wasser auf und neutralisiert mit $NaHCO_3$, wodurch das Reaktionsprodukt kristallin anfällt Man wäscht die Kristalle mit Wasser, trocknet im Vakuumexsikkator über NaOH und erhält so 5,15 g Oestron-3-nicotinsäureester, der nach Umkristallisation aus Aceton bei 198—200° schmilzt.

$C_{24}H_{25}NO_3$.	Ber.	C 76,76,			H 6,72,		N 3,73.	
	Gef.	C 77,40,	77,29,		H 6,70,	6,88,	N 4,17,	4,19.

b) Man vermengt 5 g Oestron mit 10 g Nicotinsäure und setzt 40 ccm wasserfr. Pyridin zu. Unter guter Kühlung mit Wasser werden zu dem Ansatz 2 ccm $POCl_3$ unter Rühren zugetropft. Zunächst entsteht eine klare Lösung, die innerhalb einiger Min. kristallin erstarrt. Nach 1 Stde. trägt man in 400 ccm Wasser ein und verfährt weiter wie unter a). 6,1 g II, Schmp. (aus Aceton): 198—200°, mit der oben beschriebenen Verbindung identisch.

Oestradiol-3,17-bis-nicotinsäureester (III)

15 g Nicotinsäureanhydrid werden am Ölbad geschmolzen und dann 30 Min. bei 135—140° mit 5 g Oestradiol unter Rühren umgesetzt. Nach dem Erkalten wird die zähe Schmelze in 100 ccm Aceton gelöst, hierauf mit 300 ccm Wasser und $NaHCO_3$ unter Rühren versetzt. Das auskristallisierte Reaktionsprodukt wird nach mehrstdg. Stehen am Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Vak. über NaOH getrocknet. 6,5 g III, Schmp. nach Umkristallisieren aus 30proz. wäßr. Aceton 150—152°.

$C_{30}H_{30}N_2O_4$. Ber. C 74,65, H 6,27, N 5,81.
Gef. C 74,97, 75,13, H 6,48, 6,38, N 6,00, 6,09.

Diäthylstilboestrol-4',4''-bis-nicotinsäureester (IV)

a) 1,8 g Nicotinsäurechlorid-hydrochlorid werden mit 8 ccm Pyridin und 1 g Diäthylstilboestrol vermengt und der Ansatz 15 Min. am Dampfbade erhitzt. Die rötlich-gelbe Lösung wird nach dem Erkalten in 80 ccm Wasser gegossen und mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Dabei kristallisiert der Diäthylstilboestrol-4',4''-bis- nicotinsäureester aus und wird isoliert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über NaOH getrocknet. Man erhält so 1,6 g der Verbindung IV, die nach Umkristallisation aus Alkohol bei 179,0 bis 180,5° schmilzt.

$C_{30}H_{26}N_2O_4$. Ber. C 75,28, H 5,48, N 5,86.
Gef. C 75,06, 75,23, H 5,64, 5,71, N 6,01, 6,07.

b) 5 g Diäthylstilboestrol und 20 g Nicotinsäure werden in 80 ccm Pyridin eingetragen. Unter Kühlung mit Eis tropft man zum Ansatz 2 ccm $POCl_3$ unter Rühren zu, kühlt noch 30 Min., läßt sodann 5 Stdn. bei Raumtemp. stehen, nimmt mit 800 ccm Wasser auf und neutralisiert mit $NaHCO_3$, wodurch sich das Reaktionsprodukt (7 g) abscheidet. Schmp. nach Umkristallisieren aus Alkohol 179,0—180,5°; der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung IV zeigt keine Depression.

c) 5 g Diäthylstilboestrol, 20 g Nicotinsäureanhydrid und 60 ccm Pyridin werden 2 Stdn. auf dem Dampfbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die klare gelbliche Lösung mit 600 ccm Wasser versetzt und IV mit $NaHCO_3$ kristallin abgeschieden. Der Ester wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vak. über NaOH getrocknet. Schmp. 179,0—180,5°.

Hexoestrol-4',4''-bis-nicotinsäureester (V)

2,8 g Nicotinsäureanhydrid werden am Ölbad zum Schmelzen gebracht und in die Schmelze 1,4 g Hexoestrol eingetragen. Man beläßt unter mehrmaligem Rühren bei 140°, zerkleinert die Schmelze nach dem Erkalten, nimmt mit 50 ccm Wasser auf, neutralisiert mit $NaHCO_3$ bis die CO_2-Entwicklung beendet ist, wobei das Reaktionsprodukt kristallin ausfällt. Dieses wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Vak. über NaOH

getrocknet. Man erhält 2,0 g Hexoestrol-4′,4″-bis-nicotinsäureester V, der aus Aceton umkristallisiert wird; Schmp. 175—177°.

$C_{30}H_{28}N_2O_4$. Ber. C 74,96, H 5,88, N 5,84.
Gef. C 74,54, 74,75, H 5,85, 5,75, N 5,83, 5,99.

Dienoestrol-4′,4″-bis-nicotinsäureester (VI)

2,8 g Nicotinsäurechlorid-hydrochlorid werden mit 12 ccm wasserfr. Pyridin verrührt, sodann 1,5 g Dienoestrol zugesetzt. Man erwärmt nun 30 Min. auf dem Dampfbade und läßt dann noch 2 Stdn. bei Raumtemp. stehen, wobei allmählich der Ansatz kristallin erstarrt. Nun trägt man in 120 ccm Wasser ein und neutralisiert mit $NaHCO_3$; das kristalline Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vak. über NaOH getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 8,1 g Dienoestrol-4′,4″-bis-nicotinsäureester VI vom Schmp. 161—163°.

$C_{30}H_{24}N_2O_4$. Ber. C 75,61, H 5,08, N 5,88.
Gef. C 75,35, 75,29, H 5,11, 5,20, N 6,11, 6,18.

Zur Kenntnis neuer Ester der Nicotinsäure mit Cortison und Cortisonderivaten*

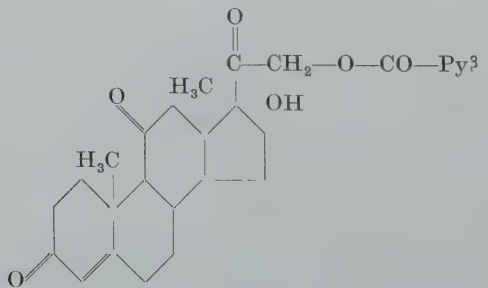
Von

K. L. Zirm und **H. Weichsel**

Aus dem Forschungslaboratorium
der Lannacher Heilmittel Gesellschaft m. b. H.
(Leiter: Prof. Dr. med. et Dr. rer. nat. Konrad L. Zirm)

(Eingegangen am 17. April 1961)

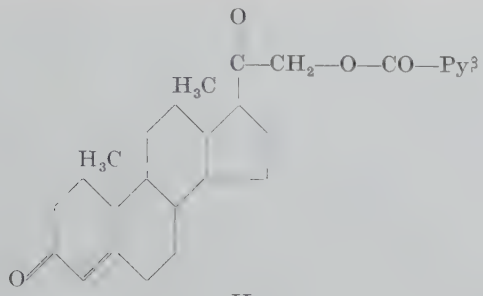
Im Verfolg einer früheren Arbeit[1], in welcher die Darstellung von Estern der Nicotinsäure mit natürlichen und synthetischen Sexualhormonen beschrieben ist, wurden im Hinblick auf die bemerkenswerten pharmakologischen Eigenschaften dieser Hormonester weitere Ester der Nicotinsäure hergestellt, und zwar handelt es sich um die Ester mit Cortison (I), Desoxycorticosteron (II), Hydrocortison (III), Prednisolon (IV) und Prednison (V). Bezüglich der Darstellung haben wir uns im wesentlichen an die bewährten Methoden gehalten, wie sie bei der Darstellung der Nicotinsäureester von natürlichen und synthetischen Sexualhormonen angewendet wurden, d. h. wir haben die Umsetzung



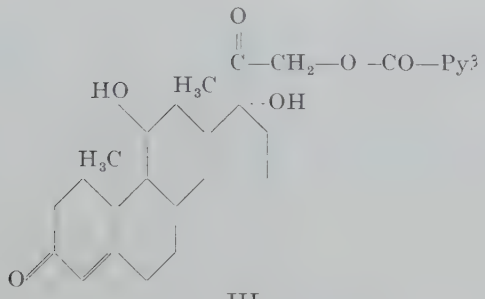
I

* In Österreich und anderen Ländern zum Patent angemeldet.

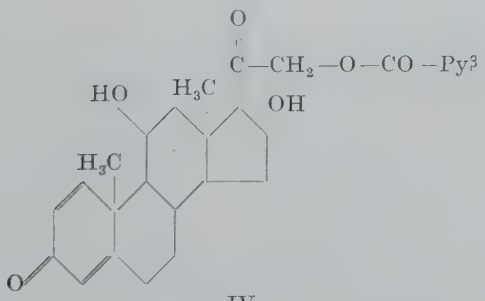
[1] Mh. Chem. **92**, 667 (1961).



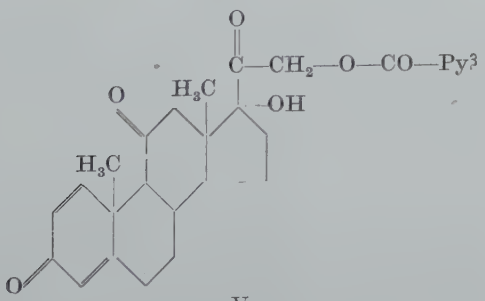
II



III



IV



V

dieser Corticosteroide mit Hilfe von Nicotinsäureanhydrid, zum Teil in der Anhydridschmelze, zum Teil in Gegenwart von Solventien ausgeführt. In gleicher Weise bewährte sich die Verwendung des Hydrochlorides von Nicotinsäurechlorid in Gegenwart von tertiären Basen wie Pyridin. Schließlich wurden die Umsetzungen auch mit der Nicotinsäure unmittelbar vorgenommen, wobei als wasserabspaltendes Mittel sich besonders Phosphoroxychlorid bewährte und als säurebindendes Mittel Pyridin zur Anwendung kam. Bei den angewandten Bedingungen war die Umsetzung der verwendeten Corticosteroide immer eine vollständige, so daß die Trennmöglichkeit, bedingt durch die Löslichkeit der Nicotinsäureester in verdünnten Säuren, niemals zur Anwendung kommen mußte. Es soll noch angemerkt werden, daß wir beim Cortison nicht nur den Nicotinsäureester, sondern auch den Isonicotinsäureester darstellten, welcher einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt als der Nicotinsäureester aufweist.

Über das pharmakologische Verhalten und über klinische Erfahrungen mit diesen Estern wird zu einem späteren Zeitpunkt gesondert berichtet werden.

Experimenteller Teil

Cortison-21-nicotinsäureester (I)

a) 2,27 g Nicotinsäurechlorid-hydrochlorid werden in 8 ccm Pyridin eingetragen und dann unter Rühren in kleinen Anteilen 1 g Cortison zugesetzt. Unter geringer Selbsterwärmung entsteht eine klare Lösung, die nach wenigen Min. kristallin erstarrt. Man beläßt 1½ Stdn. bei Raumtemp., trägt sodann die Kristallmasse in 300 ccm Wasser ein, neutralisiert mit $NaHCO_3$, wobei das Reaktionsprodukt auskristallisiert. Dieses wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über NaOH getrocknet. Man erhält 1,2 g Cortison-21-nicotinsäureester, der nach Umkristallisieren aus verd. Pyridin bei 240—241° schmilzt.

$C_{27}H_{31}NO_6$. Ber. C 69,66, H 6,71, N 3,01.
Gef. C 69,58, 69,70, H 6,63, 6,72, N 3,20, 3,15.

b) In eine Schmelze von 20 g Nicotinsäureanhydrid werden bei 130° 5 g Cortison eingetragen. Man beläßt 30 Min. bei dieser Temp. und läßt darnach erkalten, wobei die Schmelze erstarrt. Sie wird zerkleinert, in 1 l Wasser eingetragen und bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung mit $NaHCO_3$ versetzt. Die dabei anfallenden Kristalle werden auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und wie oben unter a) behandelt. 4,5 g I; Schmp. 240—241°.

c) 5 g Cortison werden mit 10 g Nicotinsäure vermengt, hierauf mit 40 ccm Pyridin versetzt. Nun tropft man unter Rühren 2 ccm $POCl_3$ bei Raumtemp. zu. Nach 20stdg. Stehen bei Raumtemp. trägt man die entstandene Kristallmasse in 1 l Wasser ein und behandelt wie oben unter b). 3 g I; Schmp. 240—241°.

Desoxycorticosteron-21-nicotinsäureester (II)

a) 17 g Nicotinsäurechlorid-hydrochlorid werden mit 80 ccm Pyridin versetzt und 10 g Desoxycorticosteron zugegeben. Unter mäßiger Selbsterwärmung entsteht dabei eine klare Lösung, aus der sich alsbald Kristalle abscheiden. Man läßt 3 Stdn. bei Raumtemp. stehen, trägt in 1000 ccm Wasser ein und neutralisiert mit $NaHCO_3$, wobei sich ein harzartiges Reaktionsprodukt abscheidet. Dieses wird mit $CHCl_3$ extrahiert, die Chloroformlösung mit $CaCl_2$ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es verbleibt ein kristalliner Rückstand, der nach Umkristallisieren aus Alkohol sich als Desoxycorticosteron-21-nicotinsäureester erweist und bei 158—160° schmilzt. Ausb. 9 g.

$C_{27}H_{33}NO_4$. Ber. C 74,45, H 7,64, N 3,22.
Gef. C 74,25, 74,28, H 7,44, 7,61, N 3,30, 3,33.

b) In eine Schmelze von 10 g Nicotinsäureanhydrid werden 5 g Desoxycorticosteron eingetragen. Bei einer Reaktionstemp. von 130—140° beläßt man sodann 30 Min. Nach dem Erkalten erhält man eine harte Schmelze, die gepulvert in 300 ccm Wasser eingetragen und sodann mit $NaHCO_3$ neutralisiert wird. Das hiebei auskristallisierende Rohprodukt wird isoliert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über NaOH getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 4 g II, Schmp. 158—160°. Das Produkt gibt mit dem nach a) erhaltenen im Misch-Schmp. keine Depression.

Hydrocortison-21-nicotinsäureester (III)

17 g Nicotinsäurechlorid-hydrochlorid werden mit 80 ccm wasserfr. Pyridin versetzt und 10 g Hydrocortison eingetragen. Letzteres geht alsbald unter gelinder Erwärmung in Lösung. Nach 3stdg. Verweilen bei Raumtemp. scheiden sich Kristalle ab. Hierauf nimmt man mit 80 ccm Wasser auf und neutralisiert mit $NaHCO_3$. Das anfallende kristalline Rohprodukt wird isoliert und im Vak. über NaOH getrocknet. Durch Umkristallisieren aus verd. Pyridin erhält man 10 g Hydrocortison-21-nicotinsäureester, Schmp. 240 bis 242°.

$C_{27}H_{33}NO_6$. Ber. C 69,36, H 7,11, N 3,00.
Gef. C 69,09, 69,27, H 7,15, 7,33, N 3,57, 3,67.

Prednisolon-21-nicotinsäureester (IV)

10 g Prednisolon werden mit 20 g Nicotinsäureanhydrid in 30 ccm wasserfr. Pyridin 2 Stdn. am siedenden Wasserbad erwärmt. Die entstandene schwach rot gefärbte Lösung nimmt man mit 300 ccm Wasser auf und neutralisiert mit $NaHCO_3$, wonach sich ein Öl abscheidet. Nach Dekantieren knetet man mehrmals mit Wasser durch, wäscht den Kristallkuchen mit Wasser und trocknet im Vak. über NaOH. Nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol erhält man 8 g Prednisolon-21-nicotinsäureester vom Schmp. 215—217°.

$C_{27}H_{31}NO_6$. Ber. C 69,66, H 6,71, N 3,01.
Gef. C 70,43, 70,27, H 6,91, 6,77, N 3,13, 3,10.

Prednison-21-nicotinsäureester (V)

a) 10 g Prednison und 20 g Nicotinsäureanhydrid werden vermengt und mit 60 ccm Pyridin 1½ Stdn. am Dampfbad erwärmt, wobei eine schwach gelblichrote Lösung entsteht, die nach dem Erkalten kristallin erstarrt, worauf man mit 600 ccm Wasser aufnimmt und mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Dabei fällt das Reaktionsprodukt harzartig an. Man dekantiert und wäscht mehr-

mals mit kaltem Wasser, wodurch Kristallisation eintritt. Nach Isolieren, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vak. über NaOH kristallisiert man aus verd. Alkohol um und erhält 9 g Prednison-21-nicotinsäureester vom Schmp. 219—221°.

$C_{27}H_{29}NO_6$. Ber. C 69,96, H 6,31, N 3,02.
Gef. C 69,91, 69,98, H 6,34, 6,22, N 3,06, 3,04.

b) 5 g Prednison werden mit 10 g Nicotinsäureanhydrid vermengt und mit 120 ccm $CHCl_3$ 7 Stdn. unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Hierauf wird das $CHCl_3$ abdestilliert, der kristalline Rückstand mit 300 ccm Wasser aufgenommen und mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Die abgesaugten Kristalle wäscht man mit Wasser und trocknet sie über NaOH im Vak. Nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol erhält man 4,5 g Prednison-21-nicotinsäureester vom Schmp. 219—221°. Die Verbindung zeigt mit der nach a) erhaltenen im Misch-Schmp. keine Depression.

Über die Sulfurierung von Thionaphthen und Methylthionaphthenen

Von

M. Pailer und **Elfriede Romberger**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 24. April 1961)

Die Sulfurierung des Thionaphthens, des 2-Methyl-, 3-Methyl-, 5-Methyl- und des 2,3-Dimethylthionaphthens, die Herstellung der entsprechenden Sulfosäurechloride, -amide und -anilide, die Ermittlung der Stellung des Sulfosäurerestes am Thionaphthenringsystem und die Wiederabspaltung der SO_3H-Gruppe wird beschrieben.

Die Sulfurierung des Thionaphthens und der Thionaphthenderivate ist unseres Wissens bisher nur wenig untersucht worden. Die spärlichen Literaturangaben[1–3] beschränken sich im wesentlichen auf die Darstellung der Mono- und Disulfosäure des Thionaphthens selbst. Angaben über die Stellung der Sulfosäuregruppen im Thionaphthenmolekül wurden aber nicht gemacht. Auf Grund der allgemeinen Substitutionsregel für elektrophile Reaktionen konnte man wohl annehmen, daß die Sulfogruppe bevorzugt in 3-Stellung des Thionaphthens eintritt. Beweise dafür wurden allerdings nicht erbracht. Wir haben nun im Zusammenhang mit Untersuchungen auf einem bestimmten Arbeitsgebiet die Sulfurierung von Methylthionaphthenen näher studiert. Es wurden die Sulfosäuren des Thionaphthens sowie von 3-Me-TN (TN = Thionaphthen), 2-Me-TN, 5-Me-TN und 2,3-Di-Me-TN in üblicher Weise[3] dargestellt. Auf Grund der Mesomerie des Thionaphthen-ringsystems (I—VI) und in Analogie zu anderen elektrophilen Substitutionsreaktionen des Thionaphthens, war

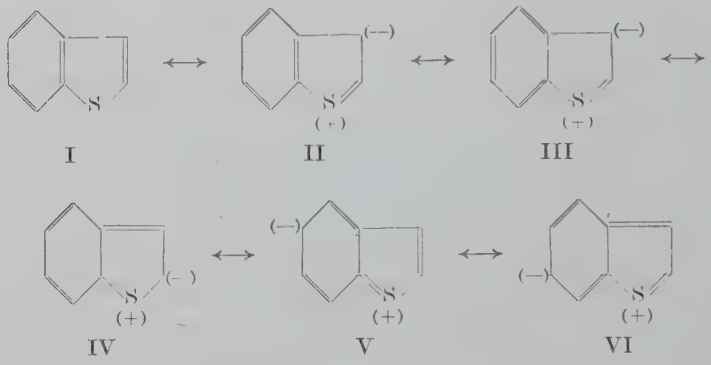
---

[1] *G. Komppa*, J. prakt. Chem. [2] **122**, 319 (1929).

[2] *R. Weißgerber*, Chem. Zbl. **1922**, IV, 499.

[3] Friedl. Fortschr. Teerfarbenfabr. **14**, 513 (Ges. f. Teerverwertung m. b. H. und *R. Weißgerber*).

zuerst der Eintritt der Sulfogruppe in Stellung 3, bei Besetzung des C-Atoms in 3-Stellung durch eine Methylgruppe in Stellung 2, und beim 2,3-Di-Me-TN in Stellung 5 oder 6 (V—VI) zu erwarten.



Die Sulfurierung erfolgte nach der von *R. Weißgerber*[3] für Thionaphthen angegebenen Vorschrift mit konz. Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid. Neben den als K-Salze isolierten Sulfosäuren wurden bei allen am Thiophenring nicht vollständig substituierten Thionaphthenen, wie beim TN selbst, beim 2-Me-TN, 3-Me-TN und 5-Me-TN, Acetylderivate als Nebenprodukte beobachtet.

Die K-Salze der Sulfosäuren wurden mit PCl_5 umgesetzt und lieferten die entsprechenden Sulfosäurechloride, die sich entweder durch Destillation im Vakuum oder durch Umkristallisieren gut reinigen ließen. Dadurch war vor allem eine Abtrennung der als Nebenprodukte mitgebildeten Disulfosäuren möglich. Die Sulfosäurechloride lieferten mit Ammoniak die Amide und mit Anilin die Anilide.

Die Stellung der Sulfosäuregruppe wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie, und zwar durch Vergleich von alkylsubstituierten Thionaphthenen mit den Thionaphthensulfonamiden bestimmt. Mit diesen IR-spektroskopischen Untersuchungen unserer Substanzen haben sich *J. Derkosch* und *Inge Specht* eingehend beschäftigt und darüber ausführlich berichtet[4]. Die Sulfonamide wurden deshalb gewählt, weil sie weniger polar sind als die Sulfosäuren oder Sulfosäurechloride und daher mit den alkylsubstituierten Thionaphthenen besser vergleichbar sind.

Alle im Benzolring unsubstituierten Thionaphthenderivate zeigen eine sehr starke Bande zwischen 740 und 760 cm^{-1}, die am Thiophenring, also in Stellung 2 oder 3, unsubstituierten Thionaphthene eine starke Bande bei 680—690 cm^{-1}. Substitution in Stellung 5 oder 6 des Thio-

[4] *J. Derkosch* und *Inge Specht*, Mikrochim. Acta **1961**, 614.

naphthens bewirkt das Auftreten einer starken Bande im Gebiet von 790 bis 840 cm^{-1}. Eine Unterscheidung zwischen 5- und 6- bzw. 2- und 3-Substitution ist IR-spektroskopisch nicht möglich.

Unter Anwendung dieser Erkenntnisse auf die IR-spektroskopische Untersuchung der Thionaphthensulfosäureamide, welche aus den von uns untersuchten Sulfosäuren der methylsubstituierten Thionaphthene hergestellt worden waren, ließen sich folgende Aussagen machen.

Bei der Sulfurierung des 2-Me-TN tritt der Sulfosäurerest in Stellung 3 und beim 3-Me-TN in Stellung 2 ein (in beiden Fällen Bande bei 740 bis 760 cm^{-1}). Ob hingegen bei der Sulfurierung des unsubstituierten Thionaphthens bzw. des 5-Me-TN die Sulfogruppe in Stellung 2 oder 3 eintritt, konnte nicht entschieden werden. Sicher ist nur, daß die Sulfogruppe in den S-hältigen Ring eingetreten ist (Bande zwischen 740—760 cm^{-1} bzw. bei der 5-Me-Thionaphthensulfosäure keine Bande bei 680 bis 690 cm^{-1}).

Ebenso konnte bei der Sulfosäure des 2,3-Di-Me-TN der in 5 oder 6 wahrscheinliche Eintritt der SO_3H-Gruppe spektroskopisch bestätigt werden (keine Bande bei 740—760 cm^{-1}, dafür eine starke Bande bei 790—840 cm^{-1}). Eine eindeutige Aussage war auch hier mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht möglich.

Ähnliche Verhältnisse in bezug auf die Stellung der eintretenden Substituenten zeigten sich bei den bei der Sulfurierung der Thionaphthene als Nebenprodukt auftretenden Acetylderivaten.

Die Verseifung der Sulfosäurechloride erfolgte durch 48stdg. Kochen mit Wasser unter Rückfluß zu den freien Sulfosäuren, die vorerst als Hydrate erhalten wurden. Nach Abtrennung des Wassers als Azeotrop mit Benzol mit Hilfe eines Wasserabscheiders wurden die Methylthionaphthen-sulfosäuren als kristalline Substanzen erhalten, die allerdings keine definierten Schmelzpunkte zeigten (Zersetzung zwischen 90 und 120° C).

Die Sulfosäuren gaben mit $CaCO_3$ die Ca-Salze, die in Methanol, Äthanol oder in Dimethylformamid löslich sind und sich dadurch von überschüssigem Kalk abtrennen ließen.

Die Abspaltung der Sulfosäuregruppe bei den untersuchten Thionaphthensulfosäuren gelang in fast quantitativer Ausbeute durch Kochen der K- oder Ca-Salze mit Phosphorsäure unter gleichzeitigem Übertreiben der gebildeten Thionaphthene mit auf 120° C erhitztem Wasserdampf. Die K- oder Ca-Salze lieferten dabei ungefähr gleiche Ausbeuten. Diese variierten nur mit der Stellung der Sulfogruppe. Die SO_3H-Gruppen am Thiophenring lassen sich im allgemeinen gut abspalten, während das am Benzolkern sulfurierte 2,3-Di-Me-TN verhältnismäßig schlechte Ausbeuten liefert.

Experimenteller Teil

Die Sulfurierung erfolgte im wesentlichen nach der Vorschrift von *R. Weißgerber*[3].

Ansatz: 1 g Thionaphthen (0,0075 Mole)
1 g Essigsäureanhydrid
0,8 g Schwefelsäure (66° Bé, ca. 0,008 Mole)

Thionaphthen wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und mit Eis-Kochsalzmischung auf ca. + 5° C gekühlt. Dann wurde unter Rühren langsam Schwefelsäure so zugegeben, daß die Temperatur + 20° C nicht überstieg. Nachdem alles zugetropft war, wurde das Eisbad entfernt und 1 Stde. bei ca. 20° C weitergerührt (beim 3-Me-TN und 2,3-Di-Me-TN wurden 2 Stdn. weitergerührt).

Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Eis versetzt, mit Wasser auf ca. 20 ml aufgefüllt und ausgeäthert. Der Äther wurde mit verd. Lauge und Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr bei 10 Torr destilliert. Zuerst ging das nichtumgesetzte Thionaphthen (Luftbadtemperatur ca. 90—100° C) über, dann ein schön kristallines Produkt (Luftbadtemp. 160° C), das sich als 3-Acetylthionaphthen identifizieren ließ.

Die wäßrige Lösung wurde im Vak. auf 5 ml eingedampft und die Sulfosäure durch Zugabe einer heißgesättigten Lösung von 2 g KCl als K-Salz gefällt (die 2-Me-TN-3-sulfosäure ist gegenüber Säuren sehr labil, daher wurde nicht eingeengt, sondern direkt das K-Salz gefällt). Nach dem Erkalten wurde die Lösung abgesaugt und das K-Salz aus Äthanol umkristallisiert. Ausb.: 88% d. Th. Auch bei den untersuchten Methylthionaphthenen traten in ungefähr 10% Ausb. die entsprechenden Acetylderivate als Nebenprodukte auf, u. zw. beim 2-Me-TN das 2-Me-3-Acetyl-TN, beim 3-Me-TN das 3-Me-2-Acetyl-TN, beim 5-Me-TN das 5-Me-3-Acetyl-(oder 2-Acetyl)-TN. Das 2,3-Di-Me-TN gab kein Acetylderivat.

Acetylthionaphthene	Sdp.[a]	Schmp.[b]	Lit.-Schmp.	Analyse
3-Acetylthionaphthen	7 Torr 156—162°	64—65,5°	64°[c]	W
2-Me-3-acetyl-TN	10 Torr 145—160°	71—72°	69—70°[d]	X
3-Me-2-Acetyl-TN	14 Torr 164—170°	77—78°		Y
5-Me-3-(oder 2-)Acetyl-TN..	9 Torr 155—170°	109—111°		Z

[a] Luftbadtemp. bei Kugelrohrdestillation.
[b] Substanz umgelöst aus Petroläther.
[c] *G. Komppa*, J. prakt. Chem. **122**, 322 (1929).
[d] *R. Gaertner*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 766 (1952).

W $C_{10}H_8OS$. Ber. C 68,19, H 4,54. Gef. C 67,95, H 4,67.
X $C_{11}H_{10}OS$. Ber. C 69,47, H 5,26, O 8,42. Gef. C 69,25, H 5,27, O 8,57.
Y $C_{11}H_{10}OS$. Ber. C 69,47, H 5,26, S 16,84. Gef. C 69,94, H 5,34, S 16,98.
Z $C_{11}H_{10}OS$. Ber. C 69,47, H 5,26, O 8,42. Gef. C 69,66, H 5,32, O 8,60.

Darstellung des Thionaphthensulfosäurechlorides aus dem K-Salz der Thionaphthensulfosäure

37 g TN-SO_3K wurden mit 42,7 g PCl_5 (40% Überschuß) versetzt und in einem Kolben verrührt. Schon nach 5 Min. wurde das Reaktionsgemisch warm und zerfloß. Hierauf wurde das entstandene $POCl_3$ bei 10 Torr zum Großteil vertrieben und der Rückstand mit Eis versetzt. Dann wurde das TN-SO_2Cl mit Äther ausgeschüttelt (auch CCl_4 und Essigester eignen sich). Der Äther wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, abdestilliert und der Rückstand (TN-SO_2Cl) bei 0,05 Torr im Kugelrohr destilliert. Ausb.: 84% d. Th.

Das TN-3(oder 2)-SO_2Cl und das 5-Me-TN-3(oder 2)-SO_2Cl lassen sich bei Hochvak. unzersetzt destillieren. Dagegen zeigen das 2-Me-TN-3-SO_2Cl, das 3-Me-TN-2-SO_2Cl und das 2,3-Di-Me-TN-5(oder 6)-SO_2Cl bei der Destillation Zersetzung. Es lassen sich aber alle dargestellten Thionaphthensulfosäurechloride gut aus Aceton oder Petroläther umkristallisieren und auch so ohne Destillation rein darstellen.

TN-Sulfosäurechloride	Sublimationstemp. bzw. Sdp.	Schmp.	% Cl ber.	% Cl gef.	Ausb. % d. Th.
TN-3(oder 2)-SO_2Cl	0,05 Torr 110°	88—90°	15,26	15,70	84
2-Me-TN-3-SO_2Cl	0,05 Torr 95—105°	117—118°	14,43	14,70	75
3-Me-TN-2-SO_2Cl	0,01 Torr 140°	137—139°	14,43	14,65	82
5-Me-TN-3(oder 2)-SO_2Cl ...	0,05 Torr 110—120°	96—97°	14,43	14,59	79
2,3-Di-Me-TN-5(oder 6)-SO_2Cl.....	0,05 Torr 125°	130—132°	13,65	14,10	85

Darstellung der Thionaphthensulfosäureamide

0,1 g Thionaphthensulfosäurechlorid wurde mit 8 ml konz. Ammoniak 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, über Nacht stehen gelassen und das gebildete Amid in Äther aufgenommen. Der Äther wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft.

Alle dargestellten Amide ließen sich ohne Zersetzung im Vak. sublimieren bzw. destillieren und aus Äthanol umkristallisieren.

Amid	Sublimations-temp. bzw. Sdp.	Schmp.	% N ber.	% N gef.	Ausb. % d. Th.
TN-3-SO_2NH_2	0,001 Torr 135—145°	159—161°	6,57	6,26	78
2-Me-TN-3-SO_2NH_2	0,1 Torr 160—164°	149—151°	6,16	5,96	88
3-Me-TN-2-SO_2NH_2	0,07 Torr 150—165°	202—204°	6,16	6,20	86
5-Me-TN-3(oder 2)-SO_2NH_2 ...	0,04 Torr 130—140°	173 –175°	6,16	6,26	99
2,3-Di-Me-TN-5(oder 6)-SO_2NH_2	0,1 Torr 170—180°	228—230°	5,81	5,81	71

Darstellung der Thionaphthensulfosäureanilide

0,1 g Thionaphthensulfosäurechlorid wurde mit 2 ml Benzol und 5 ml Anilin versetzt und 2—3 Tage bei 20° stehen gelassen. Das Gemisch wurde dann in Äther aufgenommen, der Ätherextrakt 2mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert, wobei zuerst bei 10 Torr das überschüssige Anilin übergetrieben und dann bei 0,05 Torr das Anilid destilliert wurde. Dieses wurde aus Äthanol umkristallisiert.

Anilid	Sdp.	Schmp.	% N ber.	% N gef.	Ausb. % d. Th.
TN-3(oder 2)-SO_2-NHC_6H_5	0,01 Torr 160—165°	130—132°	4,84	4,84	80
2-Me-TN-3-$SO_2NHC_6H_5$	0,1 Torr 192—197°	158—160°	4,62	4,37	68
3-Me-TN-2-$SO_2NHC_6H_5$	0,07 Torr 165—175°	153—155°	4,62	4,64	75
5-Me-TN-3(oder 2)-$SO_2NHC_6H_5$	0,05 Torr 175—180°	158—160°	4,62	4,47	96
2,3-Di-Me-TN-3(oder 2)-$SO_2NHC_6H_5$	0,1 Torr 194—200°	169—171°	4,41	4,33	70

Verseifung der Thionaphthensulfosäurechloride zu den freien Sulfosäuren

0,2 g TN-SO_2Cl wurden mit 5 ml Wasser solange unter Rückfluß gekocht, bis alles gelöst war (je nach der Menge des eingesetzten Thionaphthensulfosäurechlorides 12—14 Stdn.). Hierauf wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach Eindampfen der wäßrigen Lösung die TN-3(oder 2)-SO_3H in fast quantitat. Ausb. isoliert. Die anfangs stark wasserhältige Sulfosäure wurde mit Hilfe von Benzol und eines Wasserabscheiders entwässert. Sie zeigte aber trotzdem keinen scharfen, definierten Schmp. Die Sulfosäuren der anderen untersuchten Thionaphthene, besonders die 2-Me-TN-3-SO_3H, sind zum Teil labiler als die TN-3(oder 2)-SO_3H, so daß die Ausbeute durch Zersetzung während der Verseifung und Aufarbeitung vermindert wurde.

Die freien Sulfosäuren wurden zur Darstellung der Ca-Salze nicht isoliert, sondern die Salze direkt nach der Verseifung durch Zusatz von $CaCO_3$ gefällt. Die Ca-Salze wurden durch Umlösen aus Methanol oder Äthanol von überschüssigem Kalk und $CaCl_2$ getrennt. 5-Me-TN-sulfosaures-Ca und 3-Me-TN-sulfosaures-Ca sind in Methanol und Äthanol so schwer löslich, daß sie sich nur durch Umlösen aus Dimethylformamid rein gewinnen lassen.

Regenerierung der Thionaphthene aus den Ca- oder K-Salzen der Thionaphthensulfosäuren

1 g $(TN\text{-}SO_3)_2Ca$ wurde in 30 ml sirupöser Phosphorsäure (60° Bé = ungefähr 85%) gelöst und unter Rühren auf 160° erhitzt; das Salz löst sich fast farblos auf. Dann wurde unter weiterem Rühren Wasserdampf von 100 bis 120° durchgeleitet, bis ungefähr 2 l Wasser übergetrieben waren. Das wasserdampfflüchtige Thionaphthen wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit verd. Lauge und Wasser gewaschen, getrocknet, abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 10 Torr destilliert.

Ca bzw. K-Salz	Ausb. an TN, % d. Th.
TN-3(oder 2)-SO_3K	94
(TN-3[oder 2]-$SO_3)_2Ca$	93
(2-Me-TN-3-$SO_3)_2Ca$	80
(5-Me-TN-3[oder 2]-$SO_3)_2Ca$	86
(3-Me-TN-2-$SO_3)_2Ca$	89
(2,3-Di-Me-5[oder 6]-$SO_3)_2Ca$	66

Die Thionaphthene wurden durch Misch-Schmp. bzw. durch die Schmp. ihrer Pikrate identifiziert.

Über die Darstellung von Hydroxymethylverbindungen des Thymols

Von

F. Dallacker, B. Laurs und Maria Lipp

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 27. März 1961)

Der o- und p-Thymotinalkohol werden durch Reduktion der entsprechenden Methylester mit $LiAlH_4$ dargestellt. Durch Chlormethylierung des Thymolmethyläthers läßt sich nach Hydrolyse des Diacetats der Bis-hydroxymethyl-thymol-methyläther in guter Ausbeute gewinnen. Außerdem wird über die Reaktion des Thymohydrochinondimethyläthers mit Formaldehyd/Salzsäure berichtet.

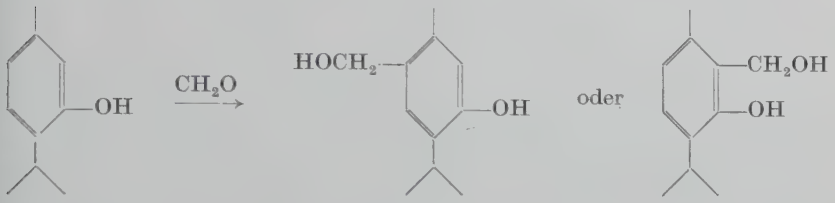
Zu den in der Natur vorkommenden Phenolen gehört auch das im Thymianöl enthaltene Thymol, das formal das Dehydrierungsprodukt des Menthols darstellt. Thymol selbst und auch seine Derivate besitzen medizinisch wertvolle Eigenschaften, sie finden Verwendung als Rhinitica, Antiseptica, Antineuralgica, Sympathicolytica und schließlich auch als Antihistamine.

A. Hydroxylverbindungen des Thymols

Der sich vom Thymol ableitende 2-Methyl-5-isopropyl-4-hydroxybenzylalkohol, p-Thymotinalkohol (Ic), ist schon früh von *O. Manasse*[1] aus Thymol und Formaldehyd dargestellt worden. *Manasse* fand als Schmelzpunkt dieser Verbindung 120°. *W. Strubell*[2], der 1959 Thymol und Formaldehyd unter Bedingungen, wie sie von *Manasse* angegeben worden waren, kondensierte, isolierte eine Verbindung mit dem Schmelzpunkt 86°, der er die Struktur des 6-Methyl-3-isopropyl-2-hydroxybenzylalkohols, also des o-Thymotinalkohols (II), zuordnete.

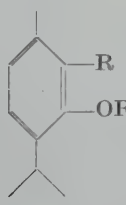
[1] *O. Manasse*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2409 (1894).
[2] *W. Strubell*, J. prakt. Chem. [4] **9**, 153 (1959).

Da bei derartigen Umsetzungen meist Gemische entstehen[3], wobei das para-Isomere oft überwiegt, haben wir die Darstellung des o-Thymotinalkohols (II) auf andere Weise durchgeführt.



Ic II

o-Thymotinsäure (IIIa) entsteht durch *Kolbe*sche Synthese aus Thymol, Na und CO_2[4,5], die Behandlung ihres Ag-Salzes mit Methyljodid liefert den Methylester IIIb[5], der sich bei der Vakuumdestillation teilweise zersetzt und unter Decarboxylierung wieder Thymol ergibt. Diese hohe Decarboxylierungstendenz kann als indirekter Beweis für die ortho-Stellung des Carboxyls zur Hydroxylgruppe angesehen werden. Die Behandlung des Methylesters IIIb mit $LiAlH_4$ führt zu einem Produkt, Schmp. 54°, das mit Eisen(III)-chlorid eine Blaufärbung zeigt und dessen IR-Spektrum die OH-Valenzschwingung aufweist. Diese Verbindung ist also der o-Thymotinalkohol (IIIc), der sich leicht ins Diacetat IIId überführen läßt.



III

IIIa: $R = CO_2H$, $R' = H$
b: $R = CO_2CH_3$, $R' = H$
c: $R = CH_2OH$, $R' = H$
d: $R = CH_2OCOCH_3$, $R' = COCH_3$

Als Beweis für die Konstitution des von *Manasse* beschriebenen p-Thymotinalkohols (Ic) haben wir ursprünglich die Reduktion des p-Thymotinaldehydes vorgesehen. Dieser Aldehyd ist von *H. Kobek*[6] durch Erhitzen von Thymol, $CHCl_3$ und wäßriger NaOH erstmals dargestellt worden. Die Reduktion mit Natriumamalgam ergibt jedoch einen unscharf schmelzenden Alkohol. Nach der *Gattermann*schen Aldehyd-

[3] *H. Kämmerer*, Angew. Chem. **70**, 390 (1958).

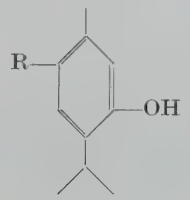
[4] *H. Kolbe* und *E. Lautermann*, Ann. Chem. **115**, 205 (1860); *A. K. Richter*, J. prakt. Chem. [2] **27**, 503 (1883).

[5] *R. Spallino* und *G. Provenzal*, Gazz. chim. ital. **39** II, 325 (1909); Chem. Zbl. **1910**, I, 274.

[6] *H. Kobek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2096 (1884).

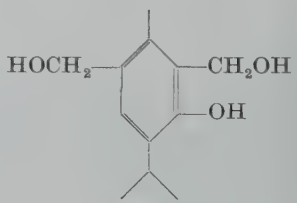
synthese (Thymol, HCN, $AlCl_3$ und HCl) ist die Ausbeute erheblich besser[7]. Dieses Verfahren änderten verschiedene Autoren ab, indem sie statt der freien Blausäure Zinkcyanid zur Synthese benutzten[8]. Leider konnte auch auf diesem Wege der p-Thymotinaldehyd nicht in reiner Form isoliert werden. Wir verzichteten daher auf die Reduktion dieses Reaktionsproduktes.

Die als Ausgangssubstanz auch in Betracht gezogene p-Thymotinsäure läßt sich ungleich schwerer gewinnen als ihr o-Isomeres. Geringe Ausbeuten, langwierige Operationen und weitere präparative Schwierigkeiten kennzeichnen die in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden[6,9]. Aus diesem Grunde wählten wir den p-Thymotinsäuremethylester (Ib)[10], den wir aus Trichloracetothymol (Ia) darstellten, zur Ausgangssubstanz. Die Einwirkung von $LiAlH_4$ auf den Methylester Ib führte zu einem Produkt, dessen Schmelzpunkt bei 120° lag und das sich mit der von *Manasse* hergestellten Verbindung als identisch erwies.



I

Ia: $R = COCCl_3$
b: $R = CO_2CH_3$
c: $R = CH_2OH$



IV

Der von *Strubell*[2] dargestellte Alkohol, Schmp. 86°, dürfte also ein Gemisch von p- und o-isomeren Thymotinalkoholen sein. Ein weiteres Problem bedeutet die Darstellung des 2-Methyl-5-isopropyl-3-hydroxymethyl-4-hydroxy-benzylalkohols (IV). *Strubell*[2] stellt diese Verbindung aus Thymol durch Verdopplung der Konzentrationen an Alkali und Formaldehyd dar. Als Schmelzpunkt wird 119° angegeben. Dieser Schmelzpunkt würde also dem des p-Thymotinalkohols (Ic) entsprechen. Bei den von uns angestellten Versuchen, IV durch Arbeiten nach obiger Vorschrift[2] zu erhalten, isolierten wir stets einen gelblichen festen Stoff, der ohne Reinigung zwischen 95 und 120° sintert und schmilzt. Alle Versuche, durch Umkristallisieren ein einheitliches Produkt zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Beim Erhitzen mit irgendeinem Lösungsmittel bil-

[7] *L. Gattermann* und *W. Berchelmann*, ebda. **31**, 1767 (1898).

[8] *R. Adams* und *E. Montgomery*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1521 (1924); *F. Bell* und *T. A. Henry*, J. Chem. Soc. [London] **1928**, 2215.

[9] *W. R. Orndorf* und *R. T. K. Cornwell*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 986 (1926); *W. R. Orndorff* und *H. T. Lacey*, ebda. **49**, 818 (1927); *R. Royer*, Bull. soc. chim. France **1953**, 412.

[10] *H. Houben* und *W. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2462 (1930); **64**, 245 (1931).

den sich stets farblose, schnell härtende Harze. Phenolpolyalkohole sind zwar in der Literatur beschrieben, doch wurden auch bei Einhaltung der günstigsten Bedingungen nur schwer trennbare Gemische erhalten[11].

B. Derivate des Thymolmethyläthers

Da die direkte Synthese des Thymoldialkoholes IV nicht gelang, suchten wir, vom Thymolmethyläther Va ausgehend, nach einer neuen Synthesemöglichkeit. Der Thymolmethyläther kommt in der Natur in einer Reihe von ätherischen Ölen vor[12] und wird am besten durch Methylieren von Thymol mit Dimethylsulfat[13,14] dargestellt. Eine Verätherung von Thymol mit Diazomethan erfolgt nicht. Durch Chlormethylierung von Thymolmethyläther bei Zimmertemp. erhielt *R. Quelet*[15] das Chlormethylderivat Vb, das ins Acetat Ve und durch Hydrolyse in den 2-Methyl-5-isopropyl-4-methoxy-benzylalkohol (Vd) übergeführt werden kann. Durch Veränderung der Reaktionstemperatur und der Einwirkungszeit versuchten wir, eine zweite Chlormethylgruppe in das Molekül von Vb einzuführen. Die besten Ergebnisse lieferte 20stdg. Erhitzen einer Mischung von Paraformaldehyd, Thymolmethyläther und konz. Salzsäure unter stetem Durchleiten von HCl bei 80°. Die Isolierung des Di-chlormethylproduktes Ve erwies sich als schwierig, trotz Destillation im inerten Gasstrom oder im Hochvakuum wurden nur 16% der Dichlormethyl- neben viel Monochlormethyl-verbindung gewonnen. Auch bei Verwendung des Monochlormethylderivates Vb zur Einführung der zweiten Chlormethylgruppe wurde keine Verbesserung der Ausbeute an Ve beobachtet. Aus dem 6-Methyl-3-isopropyl-2-methoxy-5-chlormethyl-benzylchlorid (Ve) erhielten wir glatt durch Behandlung mit Eisessig/Kaliumacetat das gut kristallisierende Diacetat Vf. Das aus der Reduktion des Diacetates Vf mit $LiAlH_4$ entstehende Diol Vg läßt sich gut umkristallisieren und polymerisiert sich nicht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Unsere Versuche, durch Ätherspaltung des Thymolmethylätherdialkohols Vg den Thymoldialkohol V zu erhalten, schlugen sowohl bei Verwendung von Pyridin-Hydrochlorid nach *V. Prey*[16] und *R. L. Burwell*[17] als auch

[11] *A. A. Vanscheidt* und *A. A. Vasiliev*, Chem. Abstr. **46**, 6875 (1946); *M. Koebner*, Brit. Plastics **14**, 95 (1942), Chem. Abstr. **37**, 1804 (1943); *F. S. Granger*, Ind. Engng. Chem. **24**, 442 (1932), Chem. Abstr. **26**, 2723 (1932); *A. Van Scheidt*, Org. Chem. Ind. U.d.S.S.R. **3**, 385 (1937), Chem. Abstr. **34**, 3396 (1940); *R. W. Martin*, Chemistry of Phenolic Resins, New York **1956**, S. 25.

[12] *E. Guenther*, The Essential Oils, Vol. III, New York 1949, S. 547.

[13] *M. Gina*, Gazz. chim. ital. **49** II, 165 (1919).

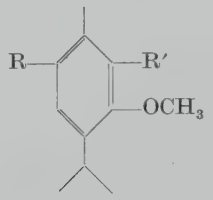
[14] *R. Royer*, Bull soc. chim. France **1956**, 304.

[15] *R. Quelet, J. Allard, J. Ducasse* und *Y. Germain*, Bull. soc. chim. France [5] **4**, 1092 (1937).

[16] *V. Prey*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1219 (1941); **75**, 445 (1942).

[17] *R. L. Burgwell*, Chem. Rev. **54**, 615 (1954).

mit N-Methylmorpholin-Hydrochlorid fehl. Zum gleichen Ergebnis führten Ätherspaltungsversuche des Bis-chlormethylderivates Ve. Weiterhin blieben auch Versuche, das o-Thymotinalkoholdiacetat (IIId) zu chlormethylieren, um aus dem Chlormethylierungsprodukt eventuell durch Reduktion mit $LiAlH_4$ den Thymoldialkohol (IV) zu erhalten, ohne Erfolg.

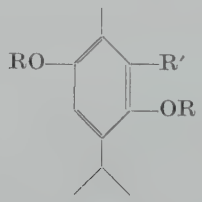


V

Va: R, R′ = H
b: R = CH_2Cl, R′ = H
c: R = CH_2OCOCH_3, R′ = H
d: R = CH_2OH, R′ = H
e: R, R′ = CH_2Cl
f: R, R′ = CH_2OCOCH_3
g: R, R′ = CH_2OH

C. Abkömmlinge des Thymohydrochinondimethyläthers

Auch der Thymohydrochinon-dimethyläther kann aus den ätherischen Ölen verschiedener Pflanzen gewonnen werden[18]. Erhitzt man Thymohydrochinon mit Natriummethylat und Methyljodid[18a] oder besser noch mit Alkali und Dimethylsulfat[19,20], so bildet sich der Dimethyläther in guter Ausbeute. Da das Hydrochinon VIa meist aus Thymochinon dargestellt wird, ist die Synthese vorzuziehen[21], nach der das Thymochinon mit amalgamiertem Aluminium[22] reduziert und in gleicher Lösung mit Dimethylsulfat verätherт wird.



VI

VIa: R, R′ = H
b: R = CH_3, R′ = H
c: R = CH_3, R′ = CH_2Cl
d: R = CH_3, R′ = CH_2OCOCH_3
e: R = CH_3, R′ = CH_2OH

Über die Chlormethylierung ähnlicher Äther wurde nur wenig berichtet[23]. Die Reaktion verläuft unter Verwendung von konz. Salzsäure und Formaldehyd unter Einleiten von HCl in befriedigender Ausbeute. Das

[18] a) *O. Sigel*, Ann. Chem. **170**, 345 (1873); b) *A. Reychler*, Bull soc. chim. France **7**, 35 (1892); c) *J. Kondakov*, J. prakt. Chem. [2] **79**, 505 (1909); d) *F. W. Semmler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 509 (1908).

[19] *R. Royer, A. Chentin, C. Routier* und *R. Rips*, Bull. soc. chim. France **1956**, 1297.

[20] *R. Royer, P. Demersleman, A. Chentin, E. Allegrini* und *R. M. Chelet*, ebda. **1957**, 1379.

[21] *G. B. Marini-Bettolo* und *F. Trecco*, Gazz. chim. ital. **73**, 300 (1943).

[22] *H. Wislicenus* und *L. Kaufmann*, Ber. dtsch. chem .Ges. **28**, 1325 (1895).

[23] *L. J. Smith* und *J. W. Opie*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 937 (1941).

Benzylchlorid läßt sich nur unter Zersetzung im Vakuum destillieren und trübt sich bei längerem Stehen unter HCl-Abspaltung. Das Acetat VId sowie der aus diesem durch Einwirkung von $LiAlH_4$ erhaltene Benzylalkohol VIe konnten nur als zähflüssige nicht kristallisierende Öle isoliert werden. Destillationsversuche führten beim Erhitzen auf ca. 80° zu spontaner Polymerisation.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Die Löslichkeitsangaben beziehen sich auf 20°. Die Konstitutionen der hier aufgeführten Substanzen wurden durch IR-Aufnahmen geprüft und bestätigt.

2-Methyl-5-isopropyl-4-hydroxy-benzylalkohol (Ic): Darstellung analog IIIc aus 8,1 g p-Thymotinsäuremethylester[14], der, 2mal aus Methanol und einmal aus Benzin (Sdp. 80—110°) umkristallisiert, einen Schmp. von 105—106° (im Gegensatz zu 97,5° in der Literatur) aufwies, und 1,2 g $LiAlH_4$. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Benzin (Sdp. 80—110°)/Benzol (10:1) wurden farblose Kristalle vom Schmp. 119—120° in 61proz. Ausb. erhalten, die mit dem nach *O. Manasse*[1] dargestellten Produkt keine Schmelzpunktsdepression verursachten.

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73,30, H 8,95. Gef. C 73,29, H 8,98.

6-Methyl-3-isopropyl-2-hydroxy-benzylalkohol (IIIc): Zu 250 ccm absol. Äther und 3,3 g $LiAlH_4$, die sich in einem 500-ccm-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, befinden, tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß 30 g o-Thymotinsäuremethylester[5], gelöst in 100 ccm Äther, erhitzt das Reaktionsgemisch nach der letzten Zugabe noch 6—8 Stdn. unter Rückfluß, zerstört nach 10stdg. Stehen bei Raumtemp. den Überschuß an $LiAlH_4$ durch vorsichtige Zugabe von Essigester und gießt anschließend den Kolbeninhalt in mit H_2SO_4 angesäuertes Eiswasser. Man trennt die äther. Schicht im Scheidetrichter, extrahiert die wäßrige Phase mehrmals mit Äther, vereinigt die äther. Extrakte, wäscht mit wenig Wasser neutral, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert den Äther ab. Nach 3maligem Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzin (Sdp. 80—110°) erhält man in 83proz. Ausb. farblose Nadeln vom Schmp. 53—54°, die gut löslich sind in Benzol, Alkohol, Aceton, Äther, wenig löslich in Benzin und unlöslich in Wasser. Mit $FeCl_3$ erzeugen sie in methanol. Lösung intensive Blaufärbung.

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73,30, H 8,95. Gef. C 73,26, H 9,06.

Diacetat IIId: Ein Gemisch von 4,5 g Alkohol IIIc, 5 g Kaliumacetat und 55 g Acetanhydrid wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt; nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in 200 ccm Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Man wäscht den Extrakt mit einer $NaHCO_3$-Lösung und mit NaCl-gesättigtem Wasser neutral, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert den Äther ab. Farbloses Öl vom Sdp.$_3$ 135—137°, $n_D^{20} = 1{,}4997$, kann in 97proz. Ausb. erhalten werden.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 68,16, H 7,63. Gef. C 68,40, H 7,72.

2-Methyl-5-isopropyl-3-chlormethyl-4-methoxy-benzylchlorid (Ve): In ein Gemisch von 30 g Thymolmethyläther[12, 13] 30 g Paraformaldehyd und 135 ccm konz. HCl, das sich in einem Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr, befindet und auf 80° erhitzt wird, leitet man 25 Stdn. einen HCl-Gasstrom ein, extrahiert mit Benzol, behandelt den benzol. Extrakt zunächst mit konz. HCl, neutralisiert anschließend durch Schütteln mit einer gesätt. $NaHCO_3$-Lösung und mit Wasser und trocknet mit Na_2SO_4. Nach Abdestillieren des Benzols wird der ölige Rückstand im Vak. durch Destillation gereinigt, wobei man trockenes NH_3-Gas durch die Destillationskapillare leitet.

Farbloses dickflüssiges Öl vom Sdp.$_3$ 143—146°, $n_D^{20} = 1{,}5444$, wird in 16proz. Ausbeute isoliert. Das Öl ist mischbar mit Äther, Benzol, Alkohol, Aceton, Cyclohexan und Benzin und erstarrt nach mehrtäg. Stehen bei Raumtemp. Beim Umkristallisieren scheiden sich stets nur Öle ab, die auch nach Wochen nicht erstarren. Nach 3maligem Abpressen auf Tonplatten Schmp. 48—49°.

$C_{13}H_{18}OCl_2$. Ber. C 59,78, H 6,95. Gef. C 60,18, H 7,03.

Gleichzeitig erhielten wir bei der Vakuumdestillation bis zu 60% d. Th. an *Monochlormethylderivat* Vb.

Diacetat Vf: Man erhitzt ein Gemisch von 17,5 g Ve, 200 ccm Eisessig und 13 g Kaliumacetat 5 Stdn. zum Sieden, destilliert im Vak. die Essigsäure ab und extrahiert mehrmals in der Siedehitze mit Benzin (Sdp. 80 bis 110°). Durch 2maliges Umkristallisieren aus Benzin (Sdp. 80–110°) gewinnt man farblose Nadeln vom Schmp. 80,5—81°, die gut löslich in Benzol und Aceton und wasserunlöslich sind, in 68proz. Ausb.

$C_{17}H_{24}O_5$. Ber. C 66,21, H 7,85, CH_3CO 27,91.
Gef. C 66,06, H 7,94, CH_3CO 28,02.

2-Methyl-5-isopropyl-3-hydroxymethyl-4-methoxy-benzylalkohol (Vg): Darstellung analog IIIc aus 12 g Diacetat Vf und 2,5 g $LiAlH_4$. Durch 3maliges Umkristallisieren aus Methanol erhielten wir lange farblose Nadeln vom Schmp. 146°, die gut löslich sind in Aceton und Alkohol, wenig löslich in Benzin, Benzol und Äther und unlöslich in Wasser; Rohausb. 98% d. Th.

$C_{13}H_{20}O_3$. Ber. C 69,61, H 8,99. Gef. C 69,64, H 9,10.

2-Methyl-5-isopropyl-3,6-dimethoxy-benzylchlorid (VIc): In einer Apparatur (wie bei Ve beschrieben) leitet man in ein Gemisch von 14 g Thymohydrochinondimethyläther, 50 ccm ca. 40proz. Formaldehydlösung und 60 ccm konz. HCl einen kräftigen HCl-Gasstrom ein, wobei Erwärmung auftritt. Läßt die Erwärmung nach, hält man die Temp. von 50–60° im Kolbeninnern durch Erwärmen im Wasserbad 3 Stdn. bei, extrahiert nach dem Erkalten mit Benzol, wäscht die benzol. Extrakte mit $NaHCO_3$-Lösung und mit Wasser neutral, trocknet über Na_2SO_4 und reinigt den öligen Rückstand durch Vakuumdestillation. Eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom Sdp.$_5$ 135–137°, $n_D^{20} = 1{,}5275$, die beim längeren Stehen sich trübt und HCl-Gas abspaltet, wird in 61proz. Ausb. isoliert.

$C_{13}H_{19}ClO_2$. Ber. C 64,32, H 7,89. Gef. C 64,23, H 7,87.

Acetat (VId): Darstellung analog Vf aus VIc, Eisessig und Kaliumacetat. Bei Verwendung des gesamten Chlormethylderivates VIc werden

9,9 g Rohacetat erhalten. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.$_{3,5}$ 149 152°, $n_D^{20} = 1{,}5077$, die sofort weiterverarbeitet wurde.

2-Methyl-5-isopropyl-3,6-dimethoxy-benzylalkohol (VI e): Bildung wie bei III c beschrieben aus 9,9 g Rohacetat VI d und 1,1 g $LiAlH_4$. Als Reaktionsprodukt wird ein farbloses, zähflüssiges nicht kristallisierendes Öl, das sich beim Erwärmen spontan polymerisiert, in 98% Ausb. erhalten. $n_D^{20} = 1{,}5224$ (Rohprodukt). Es lieferte weder ein kristallines p-Nitrobenzoat noch ein festes 3,5-Dinitrobenzoat.

Die Kristallstruktur von $HfBe_2$, $HfBe_{13}$ und HfBeSi; Teilsysteme: $MeBe_2$—MeB_2—$MeSi_2$ (Me = Zr, Hf)

Von

E. Rudy, F. Benesovsky, H. Nowotny und L. E. Toth

Aus der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol und dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. April 1961)

Legierungen im Zweistoff Hf—Be sowie auf den Schnitten: $HfBe_2$—$HfSi_2$, $ZrBe_2$—$ZrSi_2$, $ZrBe_2$—ZrB_2, $HfBe_2$—HfB_2, $ZrSi_2$—ZrB_2 und $HfSi_2$—HfB_2 wurden an Hand druckgesinterter Proben röntgenographisch untersucht. $HfBe_2$ kristallisiert im AlB_2-Typ mit: $a = 3{,}788$, $c = 3{,}168$ Å, $HfBe_{13}$ ist mit $NaZn_{13}$ isotyp: $a = 10{,}010$ Å. Auf dem Schnitt $HfBe_2$—$HfSi_2$ liegt eine ternäre Phase HfBeSi, die mit $HfSi_2$ bzw. HfSi und $HfBe_2$ im Gleichgewicht steht. HfSiBe besitzt eine aufgefüllte NiAs-Struktur mit: $a = 3{,}693$ und $c = 7{,}135$ Å. $HfBe_2$ vermag kein Silicium bzw. $HfSi_2$ zu lösen. Die Kristallarten ZrSiBe, $ZrBe_2$ und $ZrBe_{13}$ ($a = 10{,}044$ Å) werden bestätigt. ZrSiBe tritt in einem homogenen Bereich auf: $a = 3{,}722$, $c = 7{,}232$ Å an der siliciumreichen und $a = 3{,}718$, $c = 7{,}217$ Å an der berylliumreichen Homogenitätsgrenze. ZrB_2 und HfB_2 nehmen bei 1400° rd. 12 bzw. 15 Mol% der entsprechenden Diberyllide auf, während umgekehrt diese kein Diborid lösen. In dem Schnitt: $MeSi_2$—MeB_2 (Me = Hf, Zr) lassen sich keine Phasen vom Typ MeSiB nachweisen.

Über zahlreiche Hafnium-haltige Phasen wurde in letzter Zeit berichtet[1]. Insbesondere ließ es die Isotopie von $ZrBe_2$ mit Diboriden der hochschmelzenden Übergangsmetalle angebracht erscheinen, auch die Beryllide von Hafnium zu untersuchen und die Wechselwirkung von Hafnium (Zirkonium) mit den Nachbarelementen Beryllium, Bor und Silicium röntgenographisch aufzuklären.

[1] Vgl. *H. Nowotny, F. Benesovsky* und *H. Braun*, Radex-Rdsch. **6**, 367 (1960); *H. Boller, H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **91**, 1174 (1960).

Im System Hafnium—Beryllium fehlen bisher Angaben, doch kann in Analogie zum System Zirkonium—Beryllium, in welchem die Verbindungen $ZrBe_2$ (C 32-Typ)[2] und $ZrBe_{13}$ ($NaZn_{13}$-Typ)[3] existieren, auf entsprechend isotype Phasen geschlossen werden. Ebenso kann man eine zu ZrBeSi[2] isotype Verbindung HfBeSi erwarten.

Herstellung der Proben

Als Ausgangsmaterialien dienten Pulver von Hafniumhydrid mit 2.2% Zr; 0.18% O (Wah Chang Corp., Albany, Oregon); Zirkoniumhydrid mit 0.4% O (Metals Hydride Corp.); Beryllium mit 0.6% BeO sowie 0,028% N, $a = 2.286$, $c = 3.584$ Å (Metropolitan Vickers, Manchester); Bor 96proz., Rest Sauerstoff bzw. Kohlenstoff (Norton Comp., Worcester) und Silicium 99.8% Si (Péchiney, Usine St. Jean de Maurienne). Alle Legierungen wurden aus Mischungen der Komponenten durch Heißpressen hergestellt. Zwecks Homogenisierung wurden die von der Graphithaut befreiten Proben unter Argon bzw. im Vakuum nach einem Behandlungsschema gemäß Tab. 1 geglüht.

Tabelle 1. Glühbehandlung der Legierungen

System	Glühtemp. °C	Glühdauer Stdn.	Atmosphäre	Bemerkungen
Hf—Be.....	1500	4½	Argon	Hf-reiche Legierungen geschmolzen
Hf—Si—Be Zr—Si—Be	1200	3	Argon	—
Hf—Si—B Zr—Si—B	1400	1½	Vakuum 10^{-3} Torr	—
Zr—B—Be Hf—B—Be	1550	4	Argon	Be-reiche Legierungen geschmolzen

Die röntgenographische Untersuchung von rund 35 Legierungen erfolgte an Pulverproben mit Cu-Kα-Strahlung.

Ergebnisse

System: Hafnium—Beryllium

In einer Legierungsreihe mit steigenden Gehalten an Beryllium tritt als erste intermediäre Verbindung die Diberyllidphase auf. Die übrigen Legierungen im Bereich bis zu 66,6 At% Be waren stets zweiphasig und enthielten neben Hafnium noch $HfBe_2$.

[2] *J. W. Nielsen* und *N. C. Baenziger*, Acta Cryst. **7**, 132 (1954).
[3] *N. C. Baenziger* und *R. E. Rundle*, Acta Cryst. **2**, 258 (1949).

Eine Auswertung des Pulverdiagramms dieser Kristallart ist aus Tab. 2 ersichtlich. Daraus folgt Isotypie mit $ZrBe_2$ bzw. mit den Diboriden der 4a-, 5a- und 6a-Metalle. Als Gitterparameter für $HfBe_2$ findet man:

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme einer Hf-Be-Legierung mit 68 At% Be. Cu-Kα-Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet *
100	55,1	55,2	10	100
001	59,1	59,3	3	31
101	114,2	114,5	10	75
110	165,4	165,8	3	22
200	220,5	221,0	2	14
111	224,5	225,1	3	26
002	236,4	236,9	1	4
201	279,6	279,9	2—3	19
102	291,5	292,3	2—3	17
210	385,8	386,1	2	11
112	401,8	402,4	2	11
211	444,9	445,5	3	18
202	456,9	457,2	2	9
300	496,0	496,8	1	4,2
003	531,9	532,4	0—1	1,2
301	555,1	555,4	1—2	7,5
103	587,0	587,4	1—2	7,5
212	622,2	622,6	3	15
220	661,4	662,0	1	3,7
113	697,3	697,7	1	3,7
310	716,5	716,4	1	3,7
221	720,5	721,0	1	3,7
302	732,4	732,6	1—2	3,7
203	752,4	752,7	2	7,3
311	775,6	775,8	3	15
400	881,9	882,0	1—2	5
222	897,8	897,9	3	11
213	917,7	917,9	5	25
401	941,0	941,0	3	15
004	945,6	946,0	1	2,6
312	952,9	952,8	7	32

* Ohne Einfluß von Be.

$a = 3{,}788$ Å; $c = 3{,}168$ Å. Die Phase dürfte nur einen schmalen homogenen Bereich besitzen, da auch in zweiphasigen Legierungen stets dieselben Gitterparameter gemessen werden.

Der Bereich zwischen rund 70 und 90 At% Be wurde nicht untersucht, doch konnte in Legierungen mit Be-Gehalten > 90 At% eine weitere

Kristallart nachgewiesen werden. Die Auswertung einer Legierung gemäß Ansatz 96 At% Be ist in Tab. 3 wiedergegeben. Das Röntgenogramm

Tabelle 3. Auswertung der Pulveraufnahme* einer Hf-Be-Legierung mit 96 At% Be. Vorhandene Phasen: $HfBe_{13}$ + wenig Be. Cu-Kα-Strahlung

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	Intensität geschätzt
(200)	23,7	23,0	10
(220)	47,4	46,8	10
(222)	71,0	70,3	8
(400)	94,7	94,3	6
(420)	118,4	117,4	10
(422)	142,1	141,2	10
(440)	189,5	189,2	4
(600) (442)	213,2	213,2	6
(620)	236,8	236,5	6
(622)	260,5	260,2	5
(444)	284,2	284,3	3
(640)	307,9	307,5	5
(642)	331,6	331,5	6
(800)	378,9	378,4	2
(820) (644)	402,6	402,9	5
(822) (660)	426,3	426,4	4
(662)	450,0	450,5	3
(840)	473,7	474,0	3
(842)	497,4	497,6	5
(664)	521,1	521,5	2—3
(844)	568,4	568,6	3
(1000) (860)	592,1	592,3	2
(1020)	615,8	615,9	6
(1022)	639,5	639,7	3
(1040) (864)	686,8	686,7	4—5
(1042)	710,5	710,2	4
(880)	757,9	757,7	1
(1044)	781,6	780,6	4
(1060)	805,3	804,7	4—5
(1062)	829,0	828,4	3—4
(1200)	852,6	851,6	3
(1220)	876,3	875,9	2—3
(1222)	900,0	899,6	6
(1240)	947,4	947,4	2—3
(1242)	971,1	971,2	8

* Die durchweg schwachen Reflexe mit ungeraden *hkl* sind fortgelassen.

dieser Phase läßt sich kubisch flächenzentriert mit einem Gitterparameter: $a = 10{,}010$ Å indizieren. Es besteht offensichtlich Isotypie zu $ZrBe_{13}$ bzw. $NaZn_{13}$; die Be-reiche Phase besitzt demnach die Formel $HfBe_{13}$. Der homogene Bereich dürfte klein sein.

Tabelle 4. Auswertung der Pulveraufnahme einer Legierung Hf—Si—Be (33/34/33) Cu-Kα-Strahlung

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	Intensität beobachtet	Intensität berechnet
0002	46,6	45,9	2	253
$10\bar{1}0$	58,0	57,5	6	732
$10\bar{1}1$	69,7	—	—	16,5
$10\bar{1}2$	104,6	104,4	10	1000
$10\bar{1}3$	162,9	—	—	5
$11\bar{2}0$	174,0	174,2	3—4	264,5
0004	186,5	186,4	1—2	79,5
$11\bar{2}2$	220,6	220,8	3	181
$20\bar{2}0$	232,0	231,9	2—3	98,7
$20\bar{2}1$	243,7	244,6	3+	2,6
$10\bar{1}4$	244,5			178
$20\bar{2}2$	278,6	279,1	3+	212
$20\bar{2}3$	336,9	—	—	1,5
$10\bar{1}5$	349,3	—	—	1,5
$11\bar{2}4$	360,5	360,8	3	165
$21\bar{3}0$	406,0	406,8	2+	64,4
$21\bar{3}1$	417,7	419,0	2+	2,0
$20\bar{2}4$	418,5			76,6
0006	419,5			10,2
$21\bar{3}2$	452,6	453,3	4	200
$10\bar{1}6$	477,5	477,7	2—3	94,1
$21\bar{3}3$	510,9	—	—	1,6
$30\bar{3}0$	522,0	522,2	1—2	49,7
$20\bar{2}5$	523,0			0
$30\bar{3}2$	568,6	569,1	1—2	
$21\bar{3}4$	592,5	592,8	4	46,7
$11\bar{2}6$	593,5			109
$10\bar{1}7$	629,0	—	—	0,6
$20\bar{2}6$	651,5	651,4	2—3	76,3
$22\bar{4}6$	696,1	696,4	2	44,8
$21\bar{3}5$	697,3			1,1
$22\bar{4}1$	707,8	708,5	2+	0
$30\bar{3}4$	708,5			91,2
$22\bar{4}2$	742,7	743,5	2—	46,4
0008	745,9			15,8
$31\bar{4}0$	754,1	754,1	2—	57,8
$31\bar{4}1$	765,8	—	—	1,2
$31\bar{4}2$	800,7	800,6	5	181
$20\bar{2}7$	803,0	—	—	0,6
$10\bar{1}8$	803,9	804,1	1—2	63,8
$21\bar{3}6$	825,5	825,4	5	134
$31\bar{4}3$	859,0	—	—	1,5
$22\bar{4}4$	882,6	882,6	4	134
$11\bar{2}8$	919,9	919,7	4	164
$40\bar{4}0$	928,1	928,2	1+	54,7
$40\bar{4}1$	939,8			1,1
$31\bar{4}4$	940,6	940,7	6	236
$30\bar{3}6$	941,5			98,6
$40\bar{4}2$	974,7	974,4	5	255

Die Intensitäten wurden nicht gerechnet, sondern lediglich mit jenen von $ZrBe_{13}$ verglichen; die Übereinstimmung ist gut. Allerdings sind die nur von den Berylliumatomen herrührenden Linien mit ungeraden (*hkl*), insbesondere auch der relativ stärkste Reflex (531), bei $HfBe_{13}$ nicht mehr beobachtbar. Dies hängt mit dem vergleichsweise höherem Streuvermögen von Hafnium gegenüber Beryllium zusammen.

System: Hafnium—Beryllium—Silicium

Der Schnitt: $HfSi_2$—$HfBe_2$ wurde an sechs Legierungen untersucht. Bei der Zusammensetzung HfBeSi tritt die zu ZrBeSi analoge Phase auf, deren Röntgenogramm in Tab. 4 ausgewertet ist. HfBeSi kristallisiert in einer aufgefüllten NiAs-Struktur ($B\,8_2$); als Gitterparameter wurden: $a = 3{,}693$, $c = 7{,}135$ Å gemessen. Demnach ist diese ternäre Phase mit ZrBeSi isotyp. Zur Indizierung würde die Zelle mit der halben c-Achse genügen, da sich das geringe Streuvermögen von Silicium und Beryllium bzw. deren Unterschied neben Hafnium praktisch nicht bemerkbar macht. Die Interferenzen mit ungeradem l (von *hkil*, h—$k \equiv$ mod 3 abgesehen) hängen bezüglich des Streuvermögens nur von der relativ zu Hafnium geringen Differenz zwischen Be und Si ab.

Legierungen zwischen HfSiBe—$HfBe_2$ und HfSiBe—$HfSi_2$ waren stets mehrphasig, d. h. eine statistische Verteilung von Be und Si, welche diese Linien (mit ungeradem l) systematisch unterdrücken würde, scheidet aus. In derartigen Legierungen lag jeweils HfSiBe, $HfBe_2$, $HfSi_2$ bzw. HfSi vor. Wegen der unveränderten Parameter dieser Phasen sind die homogenen Bereiche jeweils klein anzunehmen.

System: Zirkonium—Beryllium—Silicium

Neben $ZrBe_2$ konnte die Existenz der Verbindung $ZrBe_{13}$ im Randsystem Zr—Be bestätigt werden. Als Gitterparameter wurde: $a = 10{,}0438 \pm 0{,}0003$ Å gefunden, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *N. C. Baenziger* und *R. E. Rundle*[3] ($a = 10{,}047$ Å).

Bei der gleichfalls beobachteten Phase ZrSiBe fanden wir einen homogenen Bereich, wie aus dem Gang der Gitterparameter von: $a = 3{,}722$ Å, $c = 7{,}232$ Å an der Si-reichen und $a = 3{,}718$ Å, $c = 7{,}217$ Å an der Be-reichen Grenze hervorgeht.

Die Schnitte: $HfBe_2$—HfB_2 und $ZrBe_2$—ZrB_2

Diese isotypen Paare sind bemerkenswert, weil stark verschiedene Achsenverhältnisse in Kombination treten. Das Verhalten ist auf Grund von je 7 Legierungen durch den Gang der Gitterparameter veranschaulicht (Abb. 1 und 2). Danach vermag HfB_2 rund 15 Mol% $HfBe_2$ zu lösen, wobei die Gitterparameter von: $a = 3{,}147$ bzw. $c = 3{,}477$ auf $a = 3{,}29_0$

und $c = 3{,}45_0$ Å zunehmen. Die Löslichkeit von HfB_2 in Diberyllid ist dagegen sehr gering, indem sich die Parameter von $HfBe_2$ nicht ändern. Ebenso nimmt ZrB_2 rund 12 Mol% $ZrBe_2$ auf, wobei die Parameter des Mischkristalles an der Homogenitätsgrenze bis auf: $a = 3{,}30$ und $c = 3{,}50$ Å anwachsen. Das Diberyllid vermag aber wieder kein Diborid zu lösen.

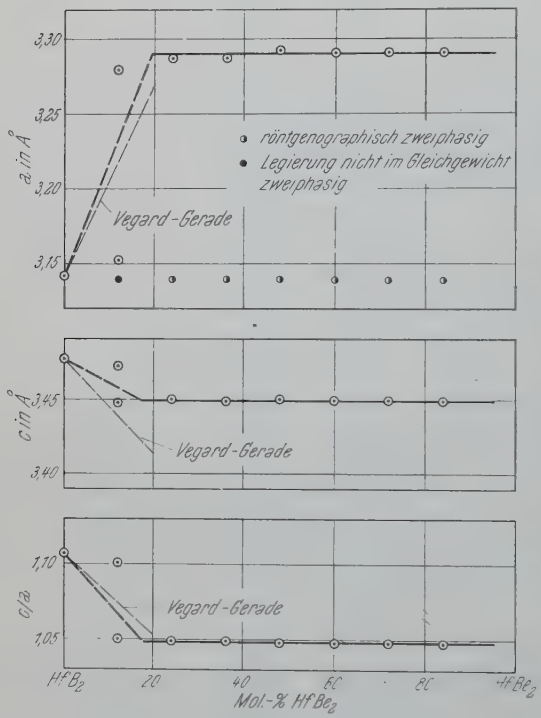


Abb. 1.

Die untersuchten Mischreihen scheinen vom eutektischen Typ zu sein, da Diberyllidreiche Legierungen bei 1550° C bereits teilweise niederschmelzen.

Wie schon *F. Laves*[4] ausführlich dargelegt hat, können beim C 32-Typ (AlB_2) trotz Isotypie ganz verschiedene Baupläne vorliegen, indem bei großen c/a-Werten die Nachbarschaft in den Teilgittern netzartig, bei kleinem c/a dagegen kettenförmig ist. Im Mittelgebiet bilden die Metallatome Ketten, die andere Atomsorte für sich jedoch Netze. Der Partner des zweiten Teilgitters ist im wesentlichen ein Metametall, zumal die C 32-Struktur von TiU_2 angezweifelt wird. Solche verschiedenartige Baupläne sind gerade bei $Zr(Hf)B_2$ und $Zr(Hf)Be_2$ gegeben. Im Falle von großem c/a sind neben der A—B-Bindung*, zweifellos zusätzlich die Bindungen B—B, also hier Bor—Bor vorhanden. Damit ist der Abstand zwischen zwei benachbarten Boratomen von 1,81 Å verträglich. Man kann insbesondere bei den stark elektropositiven Metallen Mg. Zr. Hf an einen Elektronentransfer Me → Bor denken, so daß sich Bornetze ausbilden, die isoelektronisch mit jenen bei Graphit sind. Tatsächlich sind es in erster Linie die Diboride, welche die

[4] *F. Laves* in Theory of Alloys, Amer. Soc. of Metals, Cleveland, Ohio, 1956.

* Unter B ist hier nicht nur Bor gemeint, sondern irgend ein charakteristischer Vertreter.

großen c/a-Verhältnisse bevorzugen. In dem Maße, als der elektrochemische Faktor weniger ins Gewicht fällt, wird auch c/a kleiner. Ähnliche Überlegungen wurden auch von *A. Iandelli*[5] für die isotypen Phasen {Ca, La, Ce} Ga_2 angestellt.

Interessant ist, daß dagegen die kleinen c/a-Werte nicht mit Partnern der 3b-, sondern der 2b-Reihe auftreten, wozu noch die sehr ähnlich gebauten Phasen {S. E.} Cd_2 hinzukommen[6], S. E. = Seltene Erdmetalle. Wie man leicht sieht, nimmt ZrBeSi bzw. HfBeSi** eine mittelnde Stellung ein, indem man sich lediglich eine statistische Verteilung der Beryllium- und Siliciumatome vorzustellen hat, um zu dem gleichen Schwerpunktsgitter vom C 32-Typ zu gelangen.

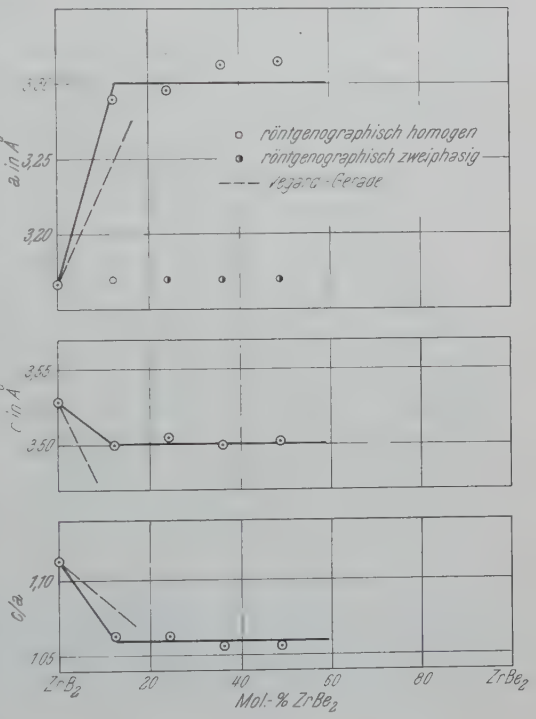


Abb. 2

E. Parthé[7] hat u. a. den engen Zusammenhang zwischen dem C 32-Typ und dem aufgefüllten B 8-Typ gezeigt; dieses Schema der strukturellen Verwandtschaft wurde von *F. Jellinek*[8] noch erweitert. Die Übereinstimmung ist aber noch viel weiterreichend. Erstens ist die geordnete Schicht —Si—Be— isoelektronisch mit —B—B—; in Übereinstimmung damit fällt das Achsenverhältnis (auf die halbe c-Achse bezogen) mit $c/a \approx 1$ zwischen jenes von den Diboriden und den Diberylliden. Zweitens wird mit diesem c/a-Wert eine relativ dichte Packung erreicht, indem hier sowohl die beiden Teilgitter in Kontakt treten, wie auch die Zr- bzw. Hf-Atomionen für sich die hohe

[5] *A. Iandelli*, Gazz. Chim. Ital. **79**, 70 (1949).
[6] *A. Iandelli*, Gazz. Chim. Ital. **84**, 463 (1954).
[7] *E. Parthé*, Powder Metall. Bull. **8**, 23 (1957).
[8] *F. Jellinek*, Österr. Chemiker-Ztg. **60**, 311 (1959).

** Die Abmessungen der Hf-Phasen sind wieder eindeutig kleiner als jene der entsprechenden Zr-Phasen.

K. Z. = 8 aufweisen. Bei etwas kleinerem c/a setzt schließlich die Kettenbildung —Me—Me— ein, wie sie auch im NiAs-Typ charakteristisch ist***. Für eine ziemlich kräftige Bindung Be—Si spricht hier der verhältnismäßig kurze Abstand von 2,13 Å.

Dementsprechend ändert sich bei der Mischkristallbildung $Zr(B, Be)_2$ bzw. $Hf(B, Be)_2$ das Achsenverhältnis ebenfalls in Richtung auf kleinere Werte (1,05 bzw. 1,06). Daß hier kein vollkommener Übergang besteht, liegt offensichtlich an dem verschiedenen Achsenverhältnis und dem daraus folgenden ungleichen Bauplan, obwohl die Volumverhältnisse nicht ungünstig sind. Es ist jedoch bekannt, daß nach der Volumregel nur bei kubischen Systemen relative Differenzen bis 15% (lineare) überbrückt werden, während diese bei niedrig symmetrischen Strukturen eben wegen Anpassung mehrerer Parameter im allgemeinen merklich kleiner sind.

Die Schnitte: HfB_2—$HfSi_2$ und ZrB_2—$ZrSi_2$

Schließlich untersuchten wir einige Legierungen auf dem Schnitt: HfB_2—$HfSi_2$ und ZrB_2—$ZrSi_2$. Es bestanden keine Anzeichen für das Bestehen einer ternären Phase auf diesem Schnitt analog zu den Berylliden; vielmehr waren alle Legierungen zweiphasig bzw. infolge von Siliciumverlusten dreiphasig und enthielten neben den unveränderten Diboriden die entsprechenden Mono- und Disilicide. Dieser Befund steht bezüglich des Systems: Zr—B—Si mit den Ergebnissen von *E. Parthé* und *J. T. Norton*[9] in völligem Einklang.

[9] *E. Parthé* und *J. T. Norton*, Mh. Chem. **91**, 1127 (1960).

*** Es sei bemerkt, daß der ZrBeSi-Typ nicht völlig der üblicherweise bezeichneten, aufgefüllten B 8-Struktur gleich zu setzen ist, weil bei dieser die Lücken meist mit den gleichen Metallatomen und nicht mit einem dritten Partner aufgefüllt werden.

Konstitutionsfragen und Papierchromatographie, 1. Mitt.

Acetylierung auf der Startlinie

Von

Friedrich Kuffner* und **Therese Kirchenmayer**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. April 1961)

Um kleinste Mengen sekundärer (oder primärer) Amine neben tertiären nachweisen zu können, wird auf dem Startpunkt des Chromatogramms acetyliert. Sekundäre (und primäre) Amine verschwinden aus dem Chromatogramm, dafür treten die Flecke ihrer Acetylierungsprodukte auf, welche in organischen Solventien schneller, in Elektrolytlösungen langsamer laufen.

Je nach dem zur Sichtbarmachung verwendeten Reagens bedeutet die Aussage „papierchromatographisch rein" nichts anderes, als daß die untersuchte Probe frei von solchen Verunreinigungen ist, welche mit dem gewählten Reagens sichtbar gemacht werden könnten; eine darüber hinausgehende Aussage über die Reinheit ist also nicht möglich.

Jede Verwendung eines bestimmten Sprühreagens gibt zugleich einen Anhaltspunkt für die Konstitution einer sichtbar gemachten Substanz, z. B. wird man bei positiver *König*reaktion[1] auf einen (nicht α-substituierten) Pyridinring schließen können.

Bei Arbeiten über den mikrobiologischen Abbau des Nicotins fanden wir ein solches neues Pyridinderivat; um einen Anhaltspunkt über seinen Aufbau zu erhalten, war zunächst zu entscheiden, ob noch eine Seitengruppe mit primärem, sekundärem oder tertiärem Stickstoff vorhanden ist. Zur Lösung dieser Frage stellten wir Modellversuche mit nicotinähnlichen Basen an, welche wir auf dem Startpunkt des Papierchromatogrammes mit Essigsäureanhydrid umsetzten. Dabei mußten die sekun-

* Herrn Prof. Dr. *F. Feigl* zum 70. Geburtstag gewidmet!

[1] *W. König*, J. prakt. Chem. [2] **69**, 1, 105 (1904).

dären Basen (Nornicotin, Anabasin, Anatabin u. a.) von dem gewohnten Platz verschwinden, dafür war mit dem Auftreten ihrer Acetylierungsprodukte zu rechnen; für die Sichtbarmachung stand in den untersuchten Stoffen noch der Pyridinring, daher die *König*sche Bromcyanreaktion, zur Verfügung.

Neben einer Anzahl der auf dem Gebiet der Tabakalkaloide bewährten Lösungsmittelsysteme[2] haben wir neue herangezogen, die bei der vorliegenden Arbeit Vorteile zeigten; einige davon laufen schnell (über Tag), andere brauchen zur Zurücklegung einer Laufstrecke von 20—24 cm etwa eine Nacht.

Für die Trennung von Myosmin, Nicotin und Nornicotin durch Acetylierung eignet sich (Abb. 1) das Solvenssystem K 3, mit dem man analog Nornicotin gut von Pseudooxynicotin, oder Anatabin von Nicotin und Nornicotin unterscheiden kann; in K 1 läßt sich Nicotin von Acetylanabasin gut trennen, mit S 1 Acetylanabasin von Acetylanatabin. In den Solventien L 5 und L 6 laufen die Acetylierungsprodukte schnell, u. zw. ungefähr gleich schnell, man wird also mit ihnen die sekundären Basen als Acetylderivate von den tertiären auf einer präparativen Cellulosesäule in einer „Gruppentrennung" isolieren können.

Die (rote) Königreaktion des Acetylierungsproduktes des Myosmins ist intensiver als die (gelbe) der entsprechenden Menge freier Base, es erleichtert also den Nachweis des Myosmins. In allen Systemen ist es identisch mit dem Acetyl-pseudooxynicotin, was mit der für die beiden Verbindungen angenommenen konstitutionellen Verwandtschaft erklärt werden kann. Während Anabasin, Anatabin, Dihydro-m-nicotin und einige andere Alkaloide eine rote *König*reaktion geben, erhält man bei den dazu gehörigen Acetylverbindungen violette Färbungen.

Beim Acetylieren unbekannter Amine kann eine Verkleinerung des ursprünglichen Fleckes der freien Base nebst Auftreten eines Acetylderivates auf folgende Weise gedeutet werden: Entweder war der unbekannte Stoff eine Mischung eines tertiären und primären (sekundären) Amins gleichen hR_f-Wertes, wobei durch die Acetylierung der Acetylfleck des primären (sekundären) Amins hinzukam und der des tertiären Amins unverändert blieb (Abb. 1); oder es handelte sich um reines sekundäres Amin, welches nicht vollständig acetyliert wurde. In diesem Fall muß eine „Verdünnungsreihe" zur quantitativen Acetylierung führen.

Bei orientierenden Versuchen, auch Phenole auf dem Startpunkt von Papierchromatogrammen zu acetylieren, zeigte sich, daß mit Essigsäureanhydrid keine Gewähr für die Vollständigkeit der Acetylierung unter den gewählten Bedingungen gegeben ist (Abb. 2, Lauf 2); wohl aber, wenn man etwas Pyridin zusetzt. Während die Phenole mit *Millon*s

[2] *F. Kuffner, K. Schick* und *H. Bühn*, Mh. Chem. **87**, 751 (1956).

Reagens oder durch Kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure sichtbar gemacht werden können[3], bereitete der Nachweis der acetylierten Produkte anfangs Schwierigkeiten. Schließlich erwies sich der von *Feigl* empfohlene[4] *LeRosen*-Test[5] (auf aromatische Verbindungen) auch in der Papierchromatographie als gut verwendbar.

Dies bedeutet, daß die zahlreichen Farbreaktionen, welche in dem Medium konz. Schwefelsäure verlaufen, auch für eine papierchromato-

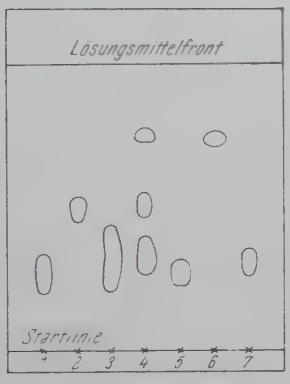


Abb. 1

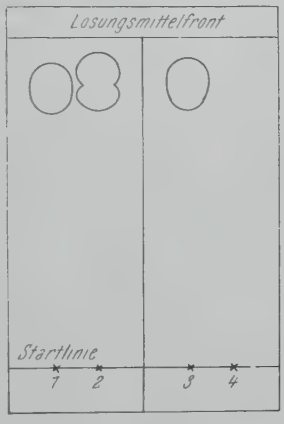


Abb. 2

Abb. 1. Lauf 1: Nornicotin, 2: Nornicotin + Ac_2O, 3: Nornicotin + Nicotin + Myosmin, 4: Nornicotin + Nicotin + Myosmin + Ac_2O, 5: Myosmin, 6: Myosmin + Ac_2O, 7: Nicotin
Solvens: K 3; Nachweis: 0,2proz. alkohol. Benzidinlösung und Bromcyan

Abb. 2. Lauf 1: Brenzcatechin, 2: Brenzcatechin + Ac_2O, 3: Brenzcatechin, 4: Brenzcatechin + Ac_2O + Pyridin.
Solvens: K 3; Nachweis: schwefelsaure $KMnO_4$-Lösung

graphische Sichtbarmachung durchaus brauchbar sein können. Beim *LeRosen*-Test genügte es zum Nachweis acetylierter Phenole, nur sehr schwach zu besprühen, so daß keine nennenswerte Belästigung durch die konz. Schwefelsäure auftrat. Die Flecke kamen bei dieser Vorgangsweise allmählich heraus und zeigten nach 12—24 Stdn. intensive Färbung. Phenole und partiell acetylierte Polyphenole können auch mit $KMnO_4$ gut sichtbar gemacht werden[6]; die voll acetylierten Produkte, welche also keine phenolische OH-Gruppe haben, entfärbten dagegen $KMnO_4$ nicht, so daß das Verschwinden eines Fleckes beim Acetylieren auf acetylierbares Phenol hinweist, ohne aber vermutlich für Phenol spezifisch zu sein.

Der Austria Tabakwerke A. G. (Österr. Tabak-Regie) danken wir bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

[3] *F. Cramer*, Papierchromatographie, 4. Aufl., Weinheim 1958, S. 149.
[4] *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis, 6. Aufl., Amsterdam 1960.
[5] *A. L. LeRosen*, *R. T. Moravek* und *J. K. Carlton*, Analyt. Chem. **24**, 1335 (1052).
[6] *J. M. Hais* und *K. Macek*, Handbuch der Papierchromatographie, I., 735.

Experimenteller Teil

A. Versuche mit Tabakalkaloiden

Unsere papierchromatographische Methodik stimmte mit den einfachen Verfahren von *Kuffner*, *Schick* und *Bühn*[2] überein; wir verzichteten also z. B. auf Klimatisierung und Sättigung des Gasraumes vor dem Chromatogra-

Tabelle 1. hR_f-Werte der untersuchten Pyridinderivate und ihrer Acetylverbindungen

	S 1	L 5	L 6	E 2	K 1	K 2	K 3	K 4
Nicotin	27	52	65*	86	41		35	58
nach Acetylierung	27	52	65	86	41		35	58
Nornicotin	23	10	17	88	38	57	26	43
nach Acetylierung	68	85	89	77	70	83	45	75
Anabasin	33	12*	25	80*	48	65	33	56
nach Acetylierung	33	88	94	68	78	85	53	80
Anatabin	29	20	42*	85	41	62	30	50
nach Acetylierung	76	86	93	67	77	85	58	74
m-Nicotin	26	09*	14	78*	35	69	09	35
nach Acetylierung	68	87	93	58	75	86	49	76
Dihydro-Metanicotin	16	09*	15	86	22	58	07	21
nach Acetylierung	70	88	93	70	66	87	43	77
Pseudooxynicotin	14	08	11	86	32	53	23	38
nach Acetylierung	70	83	91	65	77	83	73	80
Myosmin	60	85*	91	55*	52	86	26	66
nach Acetylierung	69	80	86	65	78	86	73	81
Nicotin-N-oxyd	29	32*	41*	81*	49	65	37	54
nach Acetylierung	69	80	86	63	80	83	72	79
Laufzeit (für 20—24 cm) Stdn.	10	7	4	4	11	11	11	11

Zusammensetzung der Solvenssysteme (verwendet wird bei den zweiphasigen die Oberphase):

S 1: n-Butanol-(1):Benzol:Acetatpuffer (0,2 m, pH = 5,7) = 85:5:30, auf mit 0,2 m Ammonchlorid imprägniertem Papier.

L 5: Butanol-(1):Pyridin:Wasser = 3:1:3, auf mit 0,2 m Ammontartrat imprägniertem Papier.

L 6: Methanol:Isoamylalkohol:Benzol:Acetatpuffer (0,2 m, pH = 5,7) = 31:15:50:8**, auf mit 0,2 m Ammontartrat imprägniertem Papier.

E 2: 2 m-Ammontartratlösung (auf ungepuffertem Papier).

K 1: Butanol-(1):Eisessig:Wasser = 10:1:8 (auf ungepuffertem Papier).

K 2: detto, auf mit Acetatpuffer (0,2 m, pH = 5,7) imprägniertem Papier.

K 3: Butanol-(1):Ameisensäure:Wasser = 10:1:8 (auf ungepuffertem Papier).

K 4: detto, auf mit Acetatpuffer (0,2 m, pH = 5,7) imprägniertem Papier.

* Diese hR_f-Werte weichen stärker von den früher gefundenen[2] ab.

** Zweckmäßig läßt man die beiden Phasen im Scheidetrichter 2 Tage stehen, ehe man sie trennt.

Tabelle 2. $h R_f$-Werte einiger Phenole und ihrer Acetylderivate im Solvenssystem K 3

Brenzcatechin	86, -diacetat 93
Resorcin	87, -diacetat 92, -monoacetat 86
Hydrochinon	83, -diacetat 92
Pyrogallol	68, 1,3-diacetat 87, -triacetat 92
β-Naphthol	93, -acetat 94

Wir verwendeten durchwegs das Papier 2043 b Mgl. von S & S.

phieren, so daß die hR_f-Werte[7] gewissen Schwankungen unterliegen, z. T. auch von den früher genannten nicht unerheblich abweichen. Dies bedeutet aber nicht, daß bei Verwendung von Vergleichssubstanzen nicht einwandfreie Resultate erzielt und sichere Aussagen gemacht werden können.

Wir bereiteten zunächst den Bogen so vor, daß wir in Abständen von 25 mm Startpunkte anzeichneten, aber zunächst nur auf jedem zweiten Startpunkt erst mit einer Pt-Drahtöse (Durchmesser 2 mm) die Lösung der Base auftrugen, dann mit der Öse Essigsäureanhydrid (0,02 ml) zufügten und den Bogen 4 Stdn. bei 60–70° über einem Infrarotstrahler („Elstein"-Rohr) trockneten. Erst dann wurden die frei gebliebenen Startpunkte mit den entsprechenden Basen beschickt und nach dem Trocknen die Bogen in das Lösungsmittelgemisch eingestellt (aufsteigende Chromatographie). Wenn man dagegen die Vergleichsbasen zugleich mit den zu acetylierenden Proben aufträgt und nur jede zweite Probe mit Essigsäureanhydrid behandelt, wirkt das Säureanhydrid diffundierend, oder vielleicht über die Gasphase, auch auf jene Basen ein, welche gar nicht acetyliert werden sollen.

Statt der freien Basen können auch die besser lagerfähigen Pikrate[2] verwendet werden; man zerlegt dann vor der Acetylierung (bzw. vor dem Lauf als Vergleichssubstanz) das Pikrat mit einem Tröpfchen Diisopropylamin.

In einem Falle (Anabasin) haben wir das Acetylderivat präparativ dargestellt, seine Eigenschaften mit den Literaturangaben[8] verglichen und das Acetylanabasin neben einer nach unserer Methodik auf dem Startfleck acetylierten Anabasinprobe laufen lassen; es ergab sich, wie erwartet, Übereinstimmung ($n_D^{20} = 1{,}5510$, Schmp. des Pikrates: 184—186°).

Die *König*sche Reaktion wurde in der Weise ausgeführt, daß wir den an der Luft nach dem Lauf frei getrockneten Bogen mit 0,2proz. alkohol. Benzidinlösung besprühten, trocknen ließen und dann in einen Zylinder stellten, in welchem sich äther. Bromcyanlösung befand. Diese Lösung ist haltbarer als offene Packungen von Bromcyan.

B. Phenole

Da, wie erwartet, die Acetylierung der Phenole nicht so leicht verläuft wie bei den Aminen, arbeiteten wir in diesem Fall mit der doppelten Menge an Acetanhydrid, dem 3% Pyridin zugesetzt war.

Mit *Millons* Reagens oder mit diazot. Sulfanilsäure in der bei *Cramer*[3] angeführten Ausführungsform reagierten die Phenole gut, einige Acetylderivate aber erst nach 24stdg. Stehen und mildem Erwärmen.

---

[7] *F. Kuffner* und *N. Faderl*, Mh. Chem. **86**, 999 (1955).

[8] *O. S. Otroschtschenko* und *A. Ss. Ssadykow*, J. obschtsch. Chem. **24** (**86**), 1884 (1954); Chem. Zbl. **1956**, 13708.

Um auch die voll acetylierten Phenole sichtbar machen zu können, haben wir den vertikal hängenden Bogen (über einer Unterlage zum Schutze des Tisches, welche aus mit festem $NaHCO_3$ bestreutem Packpapier bestand) sehr dünn mit einer Lösung von 0,2 ml 37proz. Formaldehyd in 10 ml konz. Schwefelsäure besprüht, so, daß keinerlei Abtropfen der Sprühflüssigkeit eintrat. Bei mäßigem Erwärmen traten deutliche Flecken hervor, die ihr Intensitätsmaximum 12—24 Stdn. nach dem Sprühen erreichten. Die Acetate stimmten dabei in ihrer Färbung mit den freien Phenolen überein (Brenzcatechin: violett, Resorcin: rot, Hydrochinon: braun, Pyrogallol: rotbraun, β-Naphthol: rotbraun).

Mit verd. $KMnO_4$-Lösung (0,3 g in 100 ml 0,5proz. H_2SO_4) gaben Stoffe, welche phenolische OH-Gruppen enthielten, Entfärbung (weiße Flecke), die voll acetylierten Derivate reagierten aber nicht (so daß auf dem braunen Untergrund kein Fleck entstand).

Das Solvosystem Phosphoroxychlorid, 24. Mitt.:[1]

Chloridionenübergänge zwischen Eisen(III)-chlorid und dem Lösungsmittel

Von

M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 31. März 1961)

Durch die Bildung von $[FeCl_4]^-$ aus $FeCl_3$ werden Chloridionenübergänge zwischen $POCl_3$ und $FeCl_3$ unter Einwirkung von Pyridin und Triäthylamin sowie bei der Solvolyse von Salzen nachgewiesen.

Chloridionenübergänge zwischen Chloridionendonoren und Chloridionenakzeptoren wurden in $POCl_3$ schon mehrfach untersucht[1–5]. Sie sind jedoch auch in Lösungsmitteln, die selbst nicht Chlor enthalten, nachgewiesen worden[6], wenngleich die Konkurrenz der Lösungsmittelkoordination bei Lösungsmitteln, die keine stark elektronegativen Liganden am Donoratom enthalten, oft die Akzeptoreigenschaften der Chloride gegenüber Chloridionen auslöscht[4]. Chloridionenübergänge zwischen Lösungsmittel und Akzeptor erfolgen jedoch nur in chloridhaltigen Lösungsmitteln, die keine ausgeprägten Akzeptoreigenschaften besitzen. Dazu gehören vor allem die Säurechloride.

---

[1] 23. Mitt.: *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, Mh. Chem. **92**, 272 (1961).

[2] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957); Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

[3] *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.

[4] *M. Baaz, V. Gutmann* und *J. R. Masaguer*, Mh. Chem. **92**, 582 (1961).

[5] Unveröffentlicht.

[6] *A. P. Zuur* und *W. L. Groeneveld*, Abstr. Internat. Conf. Coord. Chem. [London] 1959, 151.

Chloridionenübergänge sind zu erwarten,

1. bei der Reaktion des Metallchlorids mit dem Lösungsmittel allein:

$$MeCl_n + POCl_3 \rightleftharpoons [MeCl_{n+1}]^- + [POCl_2]^+$$

2. durch Unterstützung der Reaktion durch eine *Lewis*-Base, die die X—Cl-Bindung durch nucleophile Substitution aufzubrechen hilft (Solvolyse):

$$D + MeCl_n + POCl_3 \rightleftharpoons [MeCl_{n+1}]^- + [DPOCl_2]^+$$

Als Donoren (D) kommen in Betracht:

a) Amine,

b) O-Verbindungen (z. B. O—Cl-Austausch zwischen Oxometallaten und $POCl_3$ unter Bildung von Chlorometallaten oder Chloriden),

c) Halogenide (z. B. Austausch Br—Cl zwischen gelösten Bromiden und $POCl_3$).

Im $POCl_3$ wurden Chloridionenübergänge nach 1. bisher auf radiochemischem Wege[7, 8], durch Vergleich konduktometrischer und potentiometrischer Ergebnisse[9] und auf photometrischem Wege[10] untersucht.

Ein Austausch von Radiochlor findet zwar zwischen $POCl_3$ und Et_4NCl[7, 8], nicht aber zwischen $POCl_3$ und $SbCl_5$ bzw. $AlCl_3$ statt[11], was einen Chloridaustausch zwischen Akzeptor und Lösungsmittel auszuschließen scheint. Andererseits zeigt ein Vergleich von Leitfähigkeiten und Potentialdifferenzen von $SbCl_5$ und Et_4NCl das Vorliegen des Gleichgewichtes

$$SbCl_5OPCl_3 \rightleftharpoons [SbCl_6]^- + [POCl_2]^+$$

Ebenso gehen rote $FeCl_3$-Lösungen beim Verdünnen in gelbe Lösungen über, die das $[FeCl_4]^-$-Spektrum besitzen.

Im folgenden wird die Untersuchung von Chloridionenübergängen in Phosphoroxychlorid nach Punkt 2. mit Hilfe der photometrischen Methode beschrieben. Als Indikator wurde das Akzeptorchlorid $FeCl_3$ verwendet, welches bei Addition eines Chloridions das charakteristische $[FeCl_4]^-$-Spektrum annimmt[10]. Als Modellsubstanz für *Lewis*-Basen wurden a) Triäthylamin, Pyridin, b) Tetraäthylammoniumpermanganat, Tetraäthylammoniumchlorat und c) Tetraäthylammoniumbromid verwendet.

---

[7] *J. Lewis* und *D. B. Sowerby*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 336.

[8] *B. J. Masters*, *N. D. Potter*, *D. R. Asher* und *T. H. Norris*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4252 (1956).

[9] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

[10] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 271 (1959); **91**, 537 (1960).

[11] *J. Lewis* und *D. B. Sowerby*, J. Chem. Soc. [London], Spec. Publ. **10**, 123 (1951).

Pyridin

Pyridin gibt in Phosphoroxychlorid eine farblose Lösung. Pyridinreiche Mischungen mit $POCl_3$ zeigen das Spektrum des Pyridins[12], während verdünnte Lösungen eine Verschiebung der Banden nach kürzeren Wellen (Abb. 1) aufweisen. Eine Solvatation findet also in meßbarem Umfang nur bei einem entsprechenden Überschuß von Phosphoroxychlorid statt. Dementsprechend läßt sich im System $POCl_3$—Pyridin keine Verbindungsbildung nachweisen[13]. Die verdünnte Lösung leitet relativ gut[14], so daß von den beiden denkbaren Solvatationsreaktionen

$$C_5H_5N + POCl_3 \rightleftharpoons [C_5H_5NPOCl_2]^+ + Cl^-$$

und

$$C_5H_5N + POCl_3 \rightleftharpoons C_5H_5N \cdot POCl_3$$

nur die erste in Betracht kommt, im Einklang mit folgender Beobachtung: $FeCl_3$ ist sowohl in $POCl_3$ als auch in Pyridin als Lösungsmittel rot bis braun. Dagegen zeigen Lösungen von Pyridin und $FeCl_3$ in $POCl_3$ bei $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$ das $[FeCl_4]^-$-Spektrum (Abb. 2). Das Gleichgewicht

$$C_5H_5N + POCl_3 + FeCl_3 \rightleftharpoons [C_5H_5NPOCl_2]^+ + [FeCl_4]^-$$

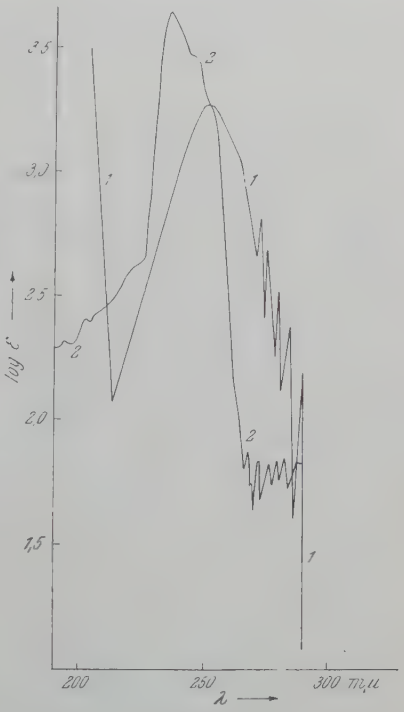


Abb. 1. Spektrum von Pyridin in Hexan (1) und $POCl_3$ (2)

liegt also weitgehend auf der rechten Seite. Eine direkte Koordination $FeCl_3$—Pyridin ist in $POCl_3$-Lösungen nicht beständig. Pyridin macht also aus $POCl_3$ ein Chloridion frei, welches $FeCl_3$ in $[FeCl_4]^-$ überführt; es findet unter dem Einfluß der *Lewis*-Base ein Chloridionenübergang statt.

Triäthylamin

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Triäthylamin. Ein direkter photometrischer Nachweis der Solvatation ist im nahem UV nicht möglich.

[12] *S. Menczel*, Z. physik. Chem. **125**, 161 (1927).

[13] *B. M. Zeffert, P. B. Coulter* und *R. Macy*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 751 (1953).

[14] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **86**, 1077 (1954).

Genaue Leitfähigkeitsmessungen ergaben das Vorliegen eines binären Dissoziationsgleichgewichtes $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$[15], d. h. eine Reaktion mit dem Lösungsmittel:

$$Et_3N + POCl_3 \rightleftharpoons [Et_3NPOCl_2]^+ + Cl^-$$

Lösungen in Phosphoroxychlorid, die $FeCl_3$ und Et_3N im Verhältnis 1:1 bei $c \sim 10^{-2}$ Mol/l enthalten, besitzen eindeutig und scharf das $[FeCl_4]^-$-Spektrum (Abb. 3). Das Gleichgewicht

$$Et_3N + POCl_3 + FeCl_3 \rightleftharpoons [Et_3NPOCl_2]^+ + [FeCl_4]^-$$

liegt zu mindestens 99% auf der rechten Seite. Ein Komplex zwischen $FeCl_3$ und Triäthylamin ist bei dieser Konzentration in $POCl_3$ nicht beständig. Auch beim Triäthylamin findet also unter dem Einfluß einer *Lewis*-Base ein Chloridionenübergang zwischen Lösungsmittel und $FeCl_3$ statt.

Tetraäthylammoniumpermanganat

Tetraäthylammoniumpermanganat löst sich in $POCl_3$ mit blauer Farbe. Das Spektrum ist von dem in Wasser verschieden. Wahrscheinlich bildet sich ein (gemischter?) Chlorokomplex. Die Lösung entfärbt sich im Verlaufe einiger Tage (Abb. 4). Bei Zusatz einer roten $FeCl_3$-Lösung verschwindet die blaue Farbe sofort, und es entsteht das gelbe $[FeCl_4]^-$-Spektrum. Die Permanganat-Lösung kann 4 Äquivalente $FeCl_3$ in $[FeCl_4]^-$ überführen (Abb. 5). Die Reaktion mit 4 Äquivalenten läßt vermuten, daß entstehendes Mangan(III)-chlorid als Donor fungiert:

$$[MnO_4]^- (\rightarrow [MnCl_3]^-) \rightarrow MnCl_3 + Cl^- + 2\,Cl_2$$
$$Cl^- + FeCl_3 \rightleftharpoons [FeCl_4]^-$$
$$MnCl_3 + 3\,FeCl_3 \rightleftharpoons (Mn)^{3+}_{solv} + 3\,[FeCl_4]^-$$
$$[MnO_4]^- + 4\,FeCl_3 \rightarrow (Mn^{3+}_{solv}) + 4\,[FeCl_4]^- + 2\,Cl_2$$

Tetraäthylammoniumchlorat

$[Et_4N][ClO_3]$ löst sich in $POCl_3$ mit gelber Farbe. Bei Zusatz von $FeCl_3$ geht ein Äquivalent in $[FeCl_4]^-$ über (Abb. 5). Demnach zerfällt Chlorat unter Bildung von Chlor und Chloridionen.

$$[ClO_3]^- (\rightarrow Cl_7^-) \rightarrow 3\,Cl_2 + Cl^-$$
$$Cl^- + FeCl_3 \rightleftharpoons [FeCl_4]^-$$

Tetraäthylammoniumbromid

Et_4NBr löst sich in $POCl_3$ mit schwach gelber Farbe. Eine rote $FeCl_3$-Lösung wird durch Et_4NBr etwas aufgehellt, doch wird kein klares

[15] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 276 (1959).

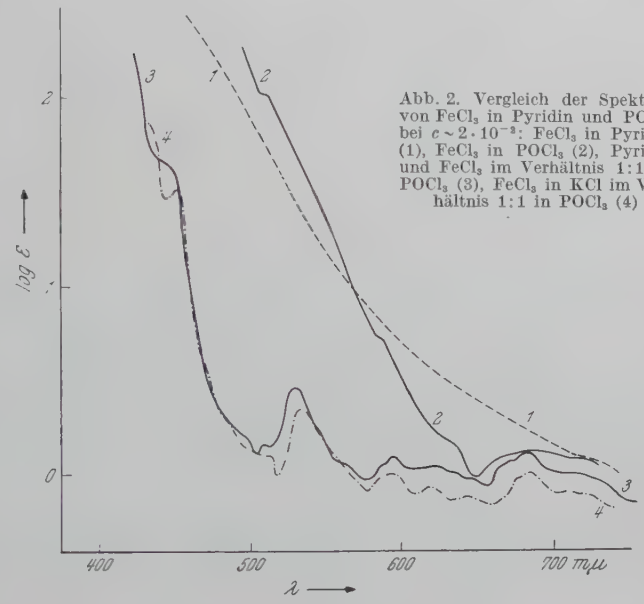


Abb. 2. Vergleich der Spektren von $FeCl_3$ in Pyridin und $POCl_3$ bei $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$: $FeCl_3$ in Pyridin (1), $FeCl_3$ in $POCl_3$ (2), Pyridin und $FeCl_3$ im Verhältnis 1:1 in $POCl_3$ (3), $FeCl_3$ in KCl im Verhältnis 1:1 in $POCl_3$ (4)

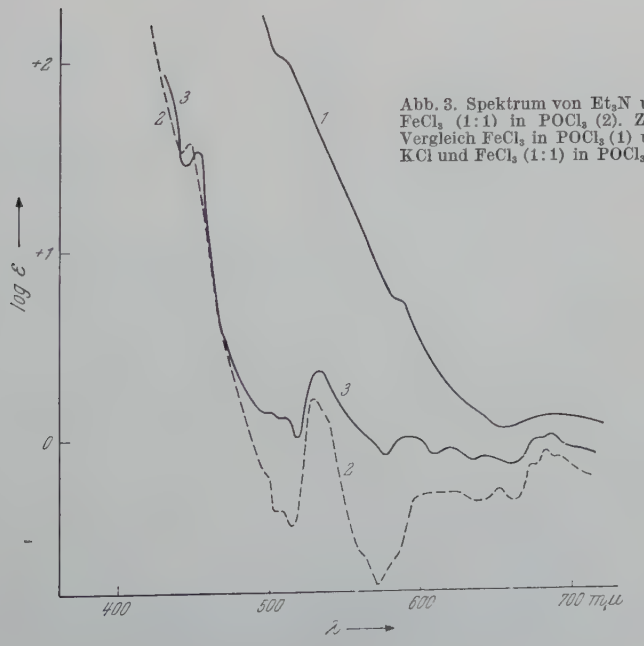


Abb. 3. Spektrum von Et_3N und $FeCl_3$ (1:1) in $POCl_3$ (2). Zum Vergleich $FeCl_3$ in $POCl_3$ (1) und KCl und $FeCl_3$ (1:1) in $POCl_3$ (3)

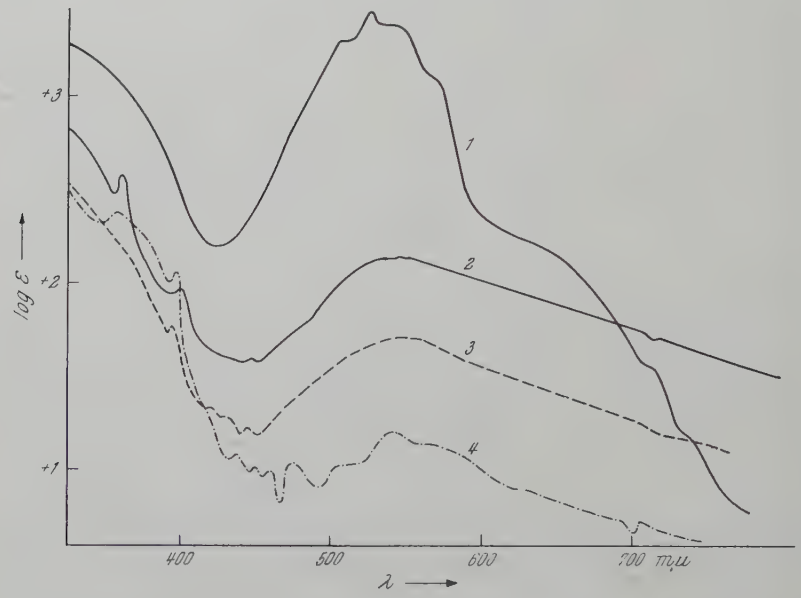


Abb. 4. Spektren von Permanganation in Wasser (1) und $POCl_3$ bei $c \sim 10^{-3}$ nach 2 Stdn. (2), nach 24 Stdn. (3) und nach 36 Stdn. (4)

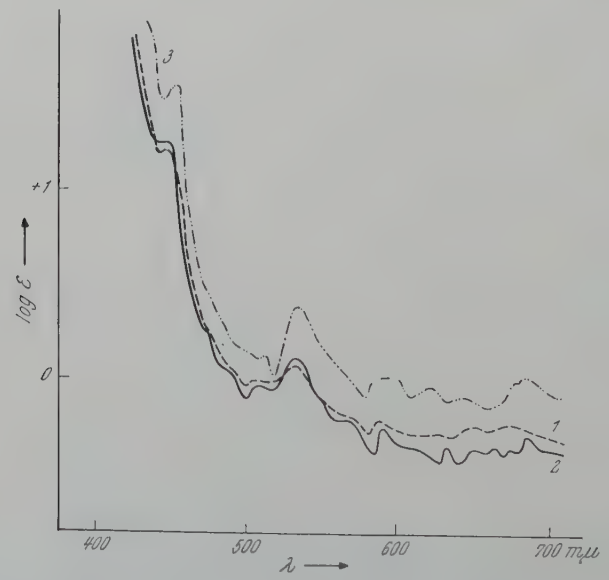


Abb. 5. Spektren von $[Et_4N]$ $[MnO_4]$ und $[Et_4N]$ $[ClO_4]$ in Gegenwart von $FeCl_3$: $[Et_4N]$ $[MnO_4]$ + + 4 $FeCl_3$ (1), $[Et_4N]$ $[ClO_4]$ + $FeCl_3$ (2), $KCl + FeCl_3$ (3)

$[FeCl_4]^-$-Spektrum erhalten. Da auf konduktometrischem[16] Wege ein Bromidaustausch mit $POCl_3$ festgestellt wurde, dürfte es hier zu einer Bromidkoordination am $FeCl_3$ kommen, wodurch die hier angewendete photometrische Methode ihre Eindeutigkeit verliert.

$$FeCl_3 + Br^- \rightleftharpoons [FeCl_3Br]^-$$

Experimenteller Teil

Pyridin wurde auf dem Wege über die Verbindung mit $ZnCl_2$ umkristallisiert und nach Zersetzung über K_2CO_3 destilliert. Et_3N (Schuchardt; reinst, wasserfrei) wurde über K_2CO_3 destilliert.

$[Et_4N][ClO_3]$ wurde durch Umsetzung von $BaClO_3$ mit einer Lösung äquivalenter Mengen Et_4NOH (Schuchardt) und H_2SO_4 dargestellt. Die Lösung wurde abgedampft und das Chlorat aus Aceton umkristallisiert.

$[Et_4N][MnO_4]$ wurde wie das Chlorat dargestellt und durch Eindampfen der Lösung im Vak. gewonnen. Die Reinigung von Et_4NBr, $FeCl_3$ und $POCl_3$ sowie die Durchführung der Messungen wurde früher beschrieben.

Für die Unterstützung der Untersuchung wird der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika durch das European Research Office gedankt.

[16] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

Das Solvosystem Phosphoroxychlorid, 25. Mitt.:[1]

Das Verhalten von Wolfram(VI)-chlorid

Von

M. Baaz, V. Gutmann und **M. Y. A. Talaat***

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 31. März 1961)

Wolfram(VI)-chlorid liegt in $POCl_3$ unsolvatisiert vor. Mit Alkalichloriden entsteht ein gelber, wahrscheinlich solvatisierter $[WCl_7]^-$-Komplex. $ZnCl_2$, $AlCl_3$ und $SnCl_4$ geben in geringerem Umfang dieselbe Reaktion, welche bei Überschuß der Donorchloride vollständig ist. Die Donorstärke gegenüber WCl_6 nimmt in der Reihe $Et_4NCl \sim KCl \sim CsCl > ZnCl_2 > AlCl_3 > SnCl_4 > SbCl_5$ ab. WCl_6 ist in $POCl_3$ kein Chloridionendonor.

Im Zuge der Untersuchungen über das Verhalten von nichtpolaren Chloriden in $POCl_3$ wurden bisher Dichloride[2], Trichloride[2, 3], Tetrachloride[2, 4] und Pentachloride[2, 5] auf ihr Verhalten gegenüber Chloridionendonoren und -akzeptoren geprüft. Die meisten Chloride erwiesen sich als amphoter und befähigt zu geradzahliger und ungeradzahliger Chloridkoordination, jedoch mit ausschließlich geradzahliger Gesamtkoordination des Zentralatoms. In der vorliegenden Arbeit werden Akzeptor- und Donoreigenschaften eines Hexachlorides beschrieben.

---

[1] 24. Mitt.: *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, Mh. Chem. **92**, 707 (1961).

* Auf Studienurlaub durch die Regierung der VAR (Ministerium für Unterricht in Kairo).

[2] Unveröffentlicht.

[3] *M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner, F. Mairinger* und *T. S. West*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, Mh. Chem. **91**, 694 (1960).

[4] *M. Baaz. V. Gutmann* und *M. Y. A. Talaat*, Mh. Chem. **91**, 548 (1960).

[5] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

WCl_6 wurde aus WO_3 durch Reduktion zum Metall und nachfolgende Chlorierung im Cl_2-Strom dargestellt.

Lösungszustand von WCl_6 in $POCl_3$: WCl_6 löst sich bis $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$ in $POCl_3$ mit rotbrauner Farbe. Beim Verdünnen wird die Lösung gelb. Die gelbe Lösung ist aber nur bis $c \sim 10^{-3}$ beständig. Beim weiteren Verdünnen erfolgt irreversibler Farbumschlag nach Blau, offenbar durch Zersetzung unter dem Einfluß von Verunreinigungen. Die Absorptionskante der roten Lösung in $POCl_3$ fällt mit der Absorptionskante der roten

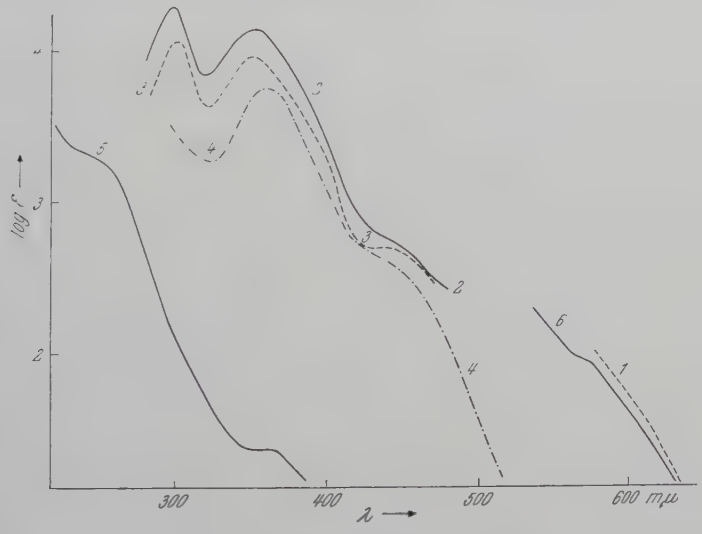


Abb. 1. Spektren von WCl_6 in $POCl_3$

(1) WCl_6 allein
(2) $WCl_6 + Et_4NCl$ (1:1)
(3) $WCl_6 + Et_4NCl$ (1:2)
(4) WCl_6 neben einem Überschuß an Et_4NCl
(5) WCl_6 in konzentrierter HCl
(6) WCl_6 in CCl_4

WCl_6-Lösung zusammen (Abb. 1). In siedendem $POCl_3$ ist die Löslichkeit etwa 100mal größer als bei Zimmertemperatur. Beim Abkühlen fallen schön ausgebildete grün- bis blauschwarze Kristalle von unverändertem WCl_6 aus; ein Solvat kann auf diese Weise nicht isoliert werden. Demnach ist WCl_6 in $POCl_3$ nicht oder zumindestens nur instabil solvatisiert.

Reaktion mit polaren Chloriden

Potentiometrische Titrationen mit Et_4NCl: Potentiometrische Titrationen von WCl_6 mit Et_4NCl und umgekehrt zeigen bei $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$ Sprünge beim Molverhältnis 1:1; die Sprunghöhen betragen etwa 500 mV (Abb. 2). Sprünge bei 1:2 oder noch höheren Anteilen an Et_4NCl konnten nicht beobachtet werden. WCl_6 gehört neben $SbCl_5$, $FeCl_3$ und BCl_3 zu den stärksten Chloridionenakzeptoren in $POCl_3$. Die dem Verhältnis

$WCl_6 : Et_4NCl = 1:1$ entsprechende Koordinationsform $[WCl_7]^-$ ist in der Lösung sehr stabil.

Photometrische Titrationen mit Et_4NCl: Bei der Zugabe von Et_4NCl schlägt die rote Farbe des WCl_6 beim Molverhältnis 1:1 nach Gelb um

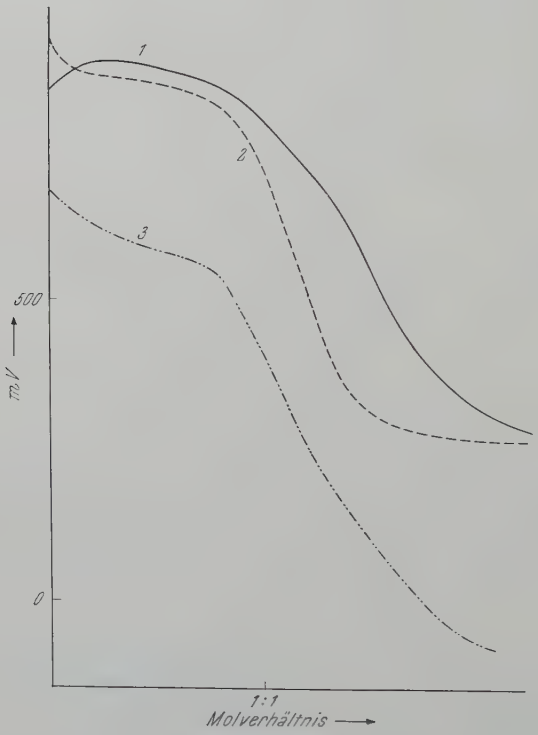


Abb. 2. Potentiometrische Titrationen in $POCl_3$

(1) Et_4NCl—WCl_6
(2) WCl_6—Et_4NCl
(3) $ZnCl_2$—WCl_6

und bleibt dann auch bei weiterer Zugabe von Et_4NCl unverändert. Die Abnahme der Extinktion bei Verdünnung mit $POCl_3$ ist wesentlich kleiner als dieser Effekt. Das Spektrum stimmt jedoch nicht mit dem des WCl_6 in konz. Salzsäure überein. Bei der umgekehrten Titration bleibt die Lösung bis zum Äquivalenzpunkt gelb und färbt sich dann rot (Abb. 3). Bei den gelben $[WCl_7]^-$ enthaltenden Lösungen ist die Ladungsübergangsbande weit nach kürzeren Wellenlängen verschoben und zeigt 3 Maxima bei 450 mμ und $\log \varepsilon = 2{,}7$, bei 360 mμ und 300 mμ und $\log \varepsilon = 4{,}0$. Auch Lösungen mit überschüssigem Et_4NCl (z. B. Mol-

verhältnis $Et_4NCl:WCl_6 = 2:1$) besitzen das gleiche Spektrum, womit nur die Bildung eines $[WCl_7]$-Komplexes angezeigt wird.

Lösungsversuche von Alkalichloriden in WCl_6-Lösungen: Auch bei Zusatz von Alkalichloriden zu WCl_6-Lösungen wird die Bildung des $[WCl_7]^-$-Ions beobachtet. Rührt man eine Lösung von WCl_6 in $POCl_3$ ($c \sim 2 \cdot 10^{-2}$)

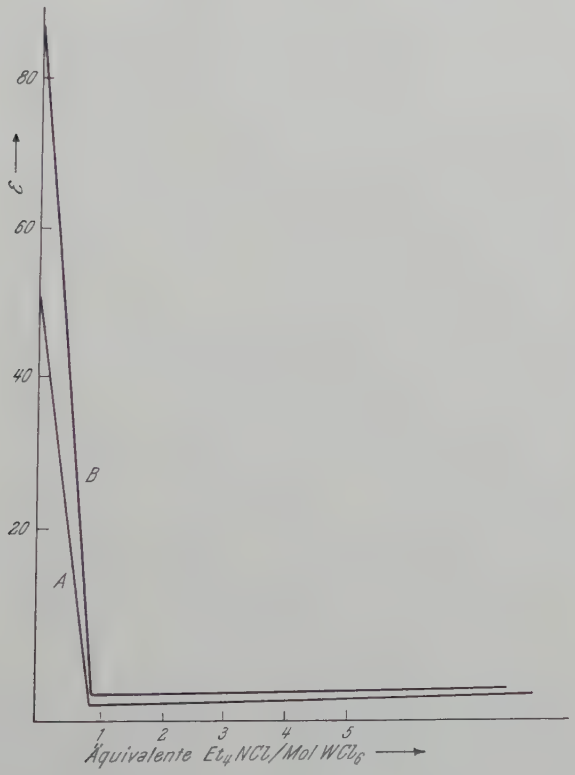


Abb. 3. Photometrische Titration von WCl_6 mit Et_4NCl bei 580 mμ (A) und 600 mμ (B)

mit der äquivalenten Menge KCl oder CsCl, so löst sich das Alkalichlorid und die Lösung wird gelb; sie hat das Spektrum der gelben $[Et_4N][WCl_7]$-Lösung. Mehr als ein Äquivalent Alkalichlorid löst sich jedoch nicht. Die Alkaliheptachlorowolframate sind wesentlich besser löslich als WCl_6 ($c \sim 10^{-2}$ Mol/Liter) oder MeCl ($< 10^{-5}$). Rührt man eine Aufschlämmung von WCl_6 und KCl in $POCl_3$, die einer Lösung von etwa 10^{-1} entspricht, so verschwindet das Alkalichlorid, und WCl_6 geht mit einem braungelben Ton in Lösung. Die hohe Löslichkeit ist ein Hinweis auf die Solvatation des Komplexes im Gegensatz zum WCl_6.

Beim Abdampfen von konz. Lösungen von $KWCl_7$ fällt bei einer Temperatur von — 20° C ein gelber Niederschlag aus, der jedoch nur bei Gegenwart der Mutterlauge beständig ist. Bei vollständigem Absaugen der Lösung verwandelt sich der gelbe Niederschlag in eine schwarze Masse, die dem Ausgangsprodukt WCl_6 ähnlich ist. Wahrscheinlich ist $[WCl_7]^-$ nur in solvatisierter Form beständig.

Stabilität der Lösungen: Während WCl_6-Lösungen bei Konzentrationen $c < 10^{-3}$ einen irreversiblen Farbumschlag nach blau zeigen, bleiben Lösungen von $KWCl_7$ oder $[Et_4N][WCl_7]$ auch noch bei $c \sim 10^{-4}$ stabil.

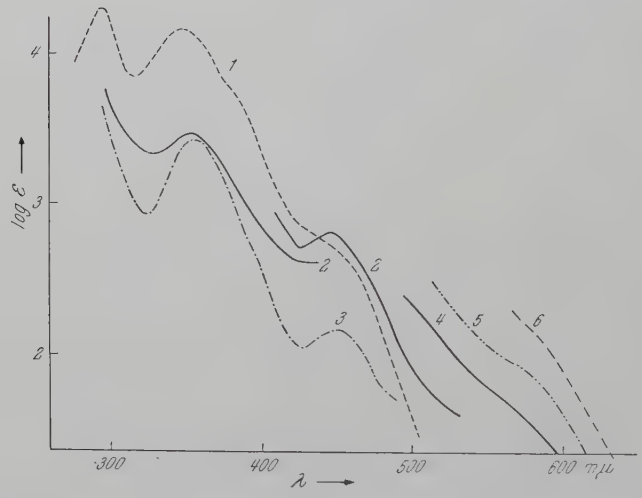


Abb. 4. Spektren von WCl_6 in $POCl_3$

(1) WCl_6 + Et_4NCl (1:1)
(2) WCl_6 + $ZnCl_2$ (Überschuß)
(3) WCl_6 + $SnCl_4$ (Überschuß)
(4) WCl_6 + $ZnCl_2$ (1:1)
(5) WCl_6 + $AlCl_3$ (1:1)
(6) WCl_6 allein

Die Reduktion des WCl_7 etwa durch in $POCl_3$ vorhandenen Chlorwasserstoff, der als Ursache der Blaufärbung von WCl_6-Lösungen in Betracht kommt, kann in Gegenwart von Alkalichloriden nicht stattfinden, da im Komplex $[WCl_7]^-$ die Oxydationsstufe + 6 wesentlich stabiler ist als im WCl_6.

Aus den vorliegenden Untersuchungen folgt die Bildung eines solvatisierten Komplexes $Me^+[WCl_7]^-$ in Gegenwart von Alkali- und Pseudoalkalichloriden. Der Komplex ist nur in Gegenwart des Lösungsmittels beständig, da die Solvatation, die die Bildung des Komplexes ermöglicht, schwach zu sein scheint.

Reaktion mit unpolaren Donorchloriden

Bei den potentiometrischen Titrationen von $ZnCl_2$, $AlCl_3$ und $SnCl_4$ mit WCl_6 ergibt nur die Titration mit $ZnCl_2$ einen deutlich ausgeprägten Sprung bei 1:1. Das Anfangspotential beträgt + 650 mV, das Endpotential — 50 mV, die Sprunghöhe 700 mV. Zusatz von $ZnCl_2$ färbt die WCl_6-Lösung gelb, ohne aber vollständig das $[WCl_7]^-$-Spektrum auszubilden. Die Absorptionskante der Lösung $AlCl_3:WCl_6 = 1:1$ zeigt einen Gehalt an nicht umgesetztem WCl_6, die Lösungen $AlCl_3 + 3\ WCl_6$ und $SnCl_4 + WCl_6$ sind rot (Abb. 4). Im Überschuß der Donorchloride $ZnCl_2$, $AlCl_3$ und $SnCl_4$ zeigt sich das $[WCl_7]^-$-Spektrum (Abb. 4). Auch in gleichmolaren Lösungen muß also die Reaktion zu $[WCl_7]^-$ erfolgt sein. Die Donorstärken der Chloridionendonoren gegenüber dem Akzeptor WCl_6 ergeben auf Grund potentiometrischer und photometrischer Titrationen übereinstimmend die Reihung $Et_4NCl \sim KCl \sim CsCl > ZnCl_2 > AlCl_3 > SnCl_4 > SbCl_5$, ebenso wie sie gegenüber $FeCl_3$ festgestellt wurde[2, 6].

Verhalten des WCl_6 gegenüber Akzeptoren: Zwischen WCl_6 und dem Akzeptor $SbCl_5$ konnte weder potentiometrisch noch photometrisch eine Reaktion festgestellt werden. WCl_6 ist also in $POCl_3$ kein Chloridionendonor.

Für die teilweise Unterstützung wird dem European Research Office gedankt.

[6] *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, Mh. Chem. **91**, 537 (1960).

Ebullioskopische Untersuchungen in Phosphoroxychlorid, 2. Mitt.*[1]

Von
V. Gutmann und **F. Mairinger**
Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 31. März 1961)

Bei Zugabe von $TiCl_4$ zu einer Suspension von KCl (Molverhältnis 1:1) in $POCl_3$ entsteht eine Lösung, aus der $K[TiCl_5 \cdot POCl_3]$ isoliert werden kann. Dieses verhält sich ähnlich wie $KFeCl_4$ als binärer Elektrolyt in $POCl_3$. Ebullioskopische Untersuchungen an $FeCl_3$- und $AlCl_3$-Lösungen zeigen das Vorliegen von Polymerkörpern an, die langsam abgebaut werden.

1. $POCl_3$ enthaltende Chlorokomplexe

Vor kurzem wurde das ebullioskopische Verhalten von $KFeCl_4$ und $KSbCl_6$ in $POCl_3$ beschrieben[1]. Analog dem $KSbCl_6$ verhält sich auch $RbSbCl_6$. Im folgenden wird das ebullioskopische Verhalten von $POCl_3$ enthaltenden Chlorokomplexen sowie von einigen kovalenten Chloriden beschrieben.

Auf Grund konduktometrischer[2] und potentiometrischer Titrationen[3, 4] wurde festgestellt, daß Umsetzungen des Titan(IV)-chlorids mit Chloridionendonoren in zwei Stufen entsprechend den Molverhältnissen $TiCl_4$:MeCl = 1:1 und 1:2 erfolgen. Die präparative Unter-

* Zugleich 26. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid"; 25. Mitt.: *M. Baaz, V. Gutmann* und *M. Y. A. Talaat*, Mh. Chem. **92**, 714 (1961).

[1] 1. Mitt.: *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Mh. Chem. **91**, 529 (1960).

[2] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 279 (1952).

[3] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957); Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

[4] *M. Baaz, V. Gutmann* und *M. Y. A. Talaat*, Mh. Chem. **91**, 548 (1960).

suchung der Umsetzung von KCl und $TiCl_4$ im Molverhältnis 1:1 lieferte die Verbindung $KTiCl_5 \cdot POCl_3$, deren Löslichkeit bei 10^{-2} Mol/1000 g $POCl_3$ liegt.

Die Leitfähigkeit in $POCl_3$ entspricht derjenigen einer Ionenverbindung. Die ebullioskopische Untersuchung erbrachte ähnliche Ergebnisse wie bei Kaliumtetrachloroferrat (Abb. 1), welches ebenfalls als binärer Elektrolyt in $POCl_3$ vorliegt (vgl. die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an $[Et_4N][FeCl_4]$ in $POCl_3$)[5].

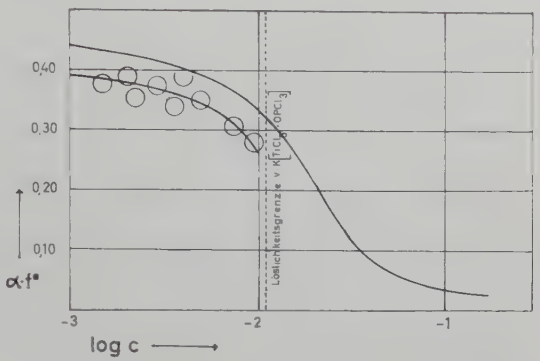


Abb. 1. Ergebnisse ebullioskopischer Untersuchungen in $POCl_3$
Obere Kurve: $KTiCl_5 \cdot POCl_3$
Untere Kurve: $KFeCl_4$ (zum Vergleich)

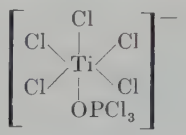
Für die demnach binäre Dissoziation kommen in Betracht:

$$KTiCl_5 \cdot POCl_3 \rightleftharpoons K^+ + [TiCl_5]^- + POCl_3$$

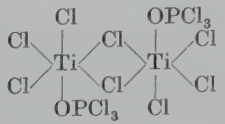
oder

$$KTiCl_5 \cdot POCl_3 \rightleftharpoons K^+ + [TiCl_5 \cdot POCl_3]^-$$

Da Titan die Koordinationszahl 6 bevorzugt, dürfte es sich um ein oktaedrisch koordiniertes Anion handeln:



Derartige Bauelemente sind in der Struktur der Verbindung $TiCl_4 \cdot POCl_3$ enthalten, welche auf Grund der vollständigen röntgenographischen Analyse aus dimeren Einheiten besteht[6].



Damit läßt sich auch der leicht erfolgende Koordinationswechsel Ti—O—P gegen Ti—Cl erklären. Die Verbindung geht durch Zusatz weiterer Chlorid-

[5] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).
[6] *I. Brändén* und *I. Lindqvist*, Acta Chem. Scand. **14**, 726 (1960).

ionen in Hexachlorotitanat über, welches aber als 2,1-Elektrolyt in $POCl_3$ schwer löslich ist. Andererseits wird durch Chloridionenakzeptoren zunächst eine Chlorposition durch Solvenskoordination unter Bildung von $TiCl_4 \cdot (POCl_3)_2$ und dann eine weitere unter Chloroniumsalzbildung ersetzt, z. B.: $[Cl_3Ti(OPCl_3)_3][SbCl_6]$[7]:

$$[Cl_5Ti(OPCl_3)]^- + Cl^- \rightleftharpoons [TiCl_6]^{--} + POCl_3$$
$$[Cl_5Ti(OPCl_3)]^- + POCl_3 \rightleftharpoons [Cl_4Ti(OPCl_3)_2] + Cl^-$$
$$[Cl_4Ti(OPCl_3)_2] + POCl_3 \rightleftharpoons [Cl_3Ti(OPCl_3)_3]^+ + Cl^-$$

Unübersichtlich sind die Verhältnisse bei der vor kurzem erhaltenen Verbindung aus $AlCl_3$ und $FeCl_3$, für welche die Struktur $[Al(OPCl_3)_6][FeCl_4]_3$ vorgeschlagen wurde[8]. Im Gegensatz zum Verhalten der Komponenten $AlCl_3$ und $FeCl_3$ besteht beim Chlorokomplex keine Zeitabhängigkeit des ebullioskopischen Verhaltens. Die deutlich feststellbare Dissoziation liefert unter der Annahme der Bildung von 4 Teilchen entsprechend

$$[Al(OPCl_3)_6][FeCl_4]_3 \rightleftharpoons [Al(OPCl)_6^{+++}] + 3\,[FeCl_4]^-$$

bei $c \sim 10^{-3}$ einen $\alpha \cdot f_0$-Wert von 0,11.

Die aus den $\alpha \cdot f_0$-Werten errechneten Gleichgewichtskonstanten sind in Tab. 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1. Dissoziationskonstante von Chlorokomplexen in siedendem $POCl_3$

Chlorokomplex	K
$KSbCl_6$	$9 \cdot 10^{-4}$
$RbSbCl_6$	$5 \cdot 10^{-4}$
$KFeCl_4$	$3 \cdot 10^{-4}$
$K[Cl_5TiOPCl_3]$	$3 \cdot 10^{-4}$
$[Al(OPCl_3)_6]\,[FeCl_4]_3$	$9 \cdot 10^{-5}$

2. Kovalente Chloride

Ebullioskopische Messungen an typisch kovalenten Chloriden, z. B. $TiCl_4$, $SnCl_4$, BCl_3, sind wegen ihrer Flüchtigkeit und der Zersetzlichkeit ihrer $POCl_3$-Solvate nicht möglich. Es wird daher im folgenden nur das Verhalten des Aluminium- und Eisen(III)-chlorids beschrieben.

$AlCl_3$ verhält sich in $POCl_3$ bei Zimmertemp. als typischer Ampholyt[7]. Löst man $AlCl_3$ in siedendem $POCl_3$, so stellt sich eine konstante Siedetemp. je nach Konzentration erst nach einer bis zwei Stdn. ein (Abb. 2). Zu Beginn der Messung liegt die Hauptmenge $AlCl_3$ dimer vor, nach

[7] *G. A. R. Bryntse* und *I. Lindqvist*, Acta Chem. Scand. **14**, 949 (1960).
[8] *M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner, F. Mairinger* und *T. S. West*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

etwa 30 Min. ist der Abbau zu monomeren Einheiten im wesentlichen beendet und dann beginnt Dissoziation einzusetzen. Im Gleichgewicht werden $\alpha \cdot f_0$-Werte gemessen, die etwa so hoch sind wie bei den stark dissoziierten Chlorokomplexen $KSbCl_6$ und $RbSbCl_6$ (Abb. 3). Während der Abbau im wesentlichen mit der Solvatation Hand in Hand geht, kommt für die Dissoziation in erster Linie die Bildung von Chloridionen in Betracht. Möglicherweise werden zwei Chloridionen abgegeben, wie sich schon aus anderen Untersuchungsergebnissen ergibt.

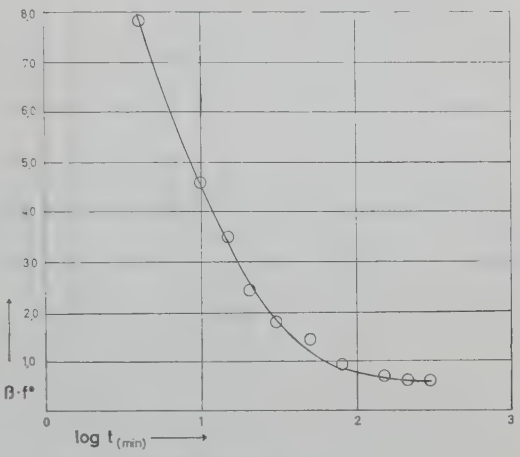


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der $\beta \cdot f_0$-Werte für $AlCl_3$-Lösungen ($c = 3 \cdot 10^{-2}$)

$$Al_2Cl_6 + 6\,POCl_3 \rightleftharpoons 2\,[Cl_3Al(OPCl_3)_3]$$
$$[Cl_3Al(OPCl_3)_3] + POCl_3 \rightleftharpoons [Cl_2Al(OPCl_3)_4]^+ + Cl^-$$
$$[Cl_2Al(OPCl_3)_4]^+ + POCl_3 \rightleftharpoons [ClAl(OPCl_3)_5]^{++} + Cl^-$$

Das ebullioskopische Verhalten des Eisen(III)-chlorids in $POCl_3$ zeigt das Vorliegen polymerer Einheiten, wie schon auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und anderen Beobachtungen festgestellt wurde[5]. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt etwas rascher als beim Aluminiumchlorid. In siedendem Phosphoroxychlorid erfolgt eine bei Zimmertemperatur nicht festgestellte Zersetzung: Die Lösung wird dunkler und schimmert an den Rändern grünlich, das Spektrum erscheint ohne Absorptionskante verschmiert. Dementsprechend sind die ebullioskopischen Werte nicht so gut reproduzierbar wie bei den anderen Verbindungen.

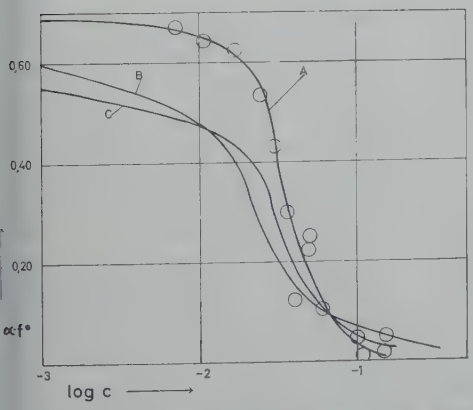


Abb. 3. $\alpha \cdot f_0$-Werte für $AlCl_3$-Lösungen (A) (nach Erreichen des Gleichgewichtes); zum Vergleich $\alpha \cdot f_0$-Werte für $KSbCl_6$ (B) und $RbSbCl_6$ (C)

Experimenteller Teil

$K[TiCl_5POCl_3]$: Zu einer Suspension von KCl in $POCl_3$ wurde anteilweise $TiCl_4$ bis zum Molverhältnis $KCl:TiCl_4 = 1:1$ hinzugefügt. Beim Einengen der Lösung im Vak. fielen gelbe Kristalle aus, die in der Trockenkammer von der überstehenden Lösung getrennt wurden. Der Kristallbrei wurde mit absol. CCl_4 gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet; die Verbindung wurde in Ampullen abgefüllt und diese abgeschmolzen.

Zur Analyse wurde in CH_3COOH hydrolysiert, Titan mit einem Überschuß an Diammoniumhydrogenphosphat gefällt, filtriert, verglüht, mit Na_2CO_3 geschmolzen, mit H_2O ausgelaugt und filtriert. Nach dreimaligem Aufschluß war der Niederschlag phosphatfrei und wurde als TiO_2 ausgewogen. Zur P-Bestimmung wurde analog, aber ohne Zusatz von Diammoniumphosphat vorgegangen; in den vereinigten Filtraten der einzelnen Aufschlüsse wurde P nach *Woy* bestimmt:

$K[TiCl_5OPCl_3]$.	Ber.	Ti 11,47,		P 7,42.	
	Gef.	Ti 11,9,	11,9,	P 7,0,	7,5.

$[Al(OPCl_3)_6]\,[FeCl_4]_3$: Eine konz. $AlCl_3$-Lösung in $POCl_3$ wurde bis zum Farbumschlag rot—gelb zu einer gesättigten $FeCl_3$-Lösung in $POCl_3$ hinzugefügt. Der gelbgrüne Niederschlag wurde filtriert, mit CCl_4 gewaschen und im Vak. getrocknet. Die gelbgrünen, stark hygroskopischen Kristalle wurden zur Al-Bestimmung mit Soda geschmolzen, mit H_2O aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit Weinsäure und NH_4Cl versetzt. Nach der Neutralisation mit verd. HCl wurde 3proz. Oxinacetatlösung hinzugefügt und bei 70° tropfenweise NH_3 hinzugefügt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert, gewaschen, getrocknet und gewogen und im Filtrat P nach *Woy* gefällt. Fe wurde oxydimetrisch bestimmt.

$[Al(OPCl_3)_6]\,[FeCl_4]_3$.	Ber.	Al 1,75,		Fe 10,88,		P 12,07.
	Gef.	Al 1,73,	1,74,	Fe 10,7,	10,8,	P 12,0, 12,1.

Die Reinigung der übrigen Stoffe sowie die Durchführung der Messungen erfolgte wie an anderer Stelle beschrieben[1].

Der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika wird für die Unterstützung der Untersuchung gedankt.

Über einige Derivate der Aminoxyessigsäure

Von

A. Frank und **K. Riedl**

Aus der chemischen Forschungsabteilung
der „Biochemie" Ges. m. b. H., Kundl, Tirol

(Eingegangen am 21. April 1961)

Es werden Derivate der Aminoxyessigsäure*, die sich durch Abwandlung der Carboxyl- und Aminoxygruppe ergeben, beschrieben. Der Abbau der Isopropylidenaminoxyessigsäure nach *Curtius* ergibt das Isopropylidenaminoxy-methyl-isocyanat, das sich in üblicher Weise mit Aminen und Alkoholen umsetzen läßt. Es wird gezeigt, daß Isopropyliden-aminoxyacetylchlorid zur Herstellung von längerkettigen Aminoxyverbindungen herangezogen werden kann.

Eines der am längsten bekannten O-Alkylderivate des Hydroxylamins ist die Aminoxyessigsäure, die schon *A. Werner* und Mitarbeiter darstellten[1]. Diese Verbindung, deren Synthese später von *E. Borek* und *H. T. Clarke*[2] wesentlich verbessert wurde, zeigt nach Untersuchungen von *C. B. Favour*[3] bakteriostatische Aktivität gegen eine Reihe von Mikroorganismen, eine Eigenschaft, die in neuerer Zeit auch noch an anderen organischen Hydroxylaminverbindungen festgestellt werden konnte. Die bakteriostatischen Eigenschaften der Aminoxyessigsäure veranlaßten uns, einige Derivate und Abbauprodukte derselben herzustellen und näher zu untersuchen.

Zunächst wurden einige Abkömmlinge der Aminoxyessigsäure, die sich durch die allgemeine Formel

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1567 (1893); **27**, 3350 (1894).
[2] J. Amer. Chem. Soc. **58**, 2020 (1936).
[3] J. Bacteriol. **55**, 1 (1948); Chem. Abstr. **42**, 2316 (1948).

* Die Bezeichnungsweise von O-Alkylhydroxylaminen wird in der Literatur nicht einheitlich gehandhabt, so daß auch die Bezeichnung Amino-oxyessigsäure manchmal anzutreffen ist.

$$H_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$$

I a: R = OCH_3
b: R = NH_2
c: R = $NH \cdot NH_2$

wiedergeben lassen, dargestellt.

Ausgehend vom Aminoxyessigsäure-semihydrochlorid, das aus der Isopropylidenaminoxyessigsäure

$$(CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$$

durch Spaltung mit Salzsäure zugänglich ist[2], läßt sich durch Veresterung mit Methanol-Schwefelsäure der Methylester (I a) herstellen.

Der Ester (I a) erleidet in wäßrigem Medium anscheinend Selbstkondensation, wobei sich nach längerem Stehen aus der Lösung ein Niederschlag abscheidet, dessen Konstitution noch nicht näher untersucht wurde.

Aus I a lassen sich in üblicher Weise das Amid (I b) und das Hydrazid (I c) der Aminoxyessigsäure herstellen. Der Aminoxyessigsäuremethylester (I a) reagiert außerdem leicht mit Isocyanaten und Isothiocyanaten unter Bildung der entsprechenden Oxyharnstoffe (z. B. II) bzw. Oxythioharnstoffe (III a, b)

$$(CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2NHCONH \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$$

II

$$R \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$$

III a: R = CH_3
b: R = p-$C_2H_5O \cdot C_6H_4$

Die Acylierung der Aminoxyessigsäure kann in üblicher Weise durchgeführt werden. Dargestellt wurden das Benzoyl-, Benzolsulfonyl- und Chloracetylderivat.

Alkylidenderivate der Aminoxyessigsäure lassen sich einerseits durch Umsetzung von Oxoverbindungen mit Aminoxyessigsäure (a), andererseits aus den entsprechenden Oximen mit Chloressigsäure (b) herstellen:

a) $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + H_2N \cdot O \cdot CH_2COOH \rightarrow \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N \cdot O \cdot CH_2COOH$

b) $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH + Cl \cdot CH_2COOH \rightarrow \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N \cdot O \cdot CH_2COOH$

Nach Verfahren a) wurden die Verbindungen IV a—i des experimentellen Teils, nach Verfahren b) die Verbindungen IV j—k hergestellt.

Einige Verbindungen von diesem Typus sind bereits früher beschrieben worden[2,4,5].

Die Spaltung dieser auch als Carboxymethoxime bezeichneten Verbindungen mit Säuren erwies sich in allen Fällen als schwierig; auch die Isopropylidenverbindung läßt sich nur durch längere Einwirkung von heißer, verd. Salzsäure in befriedigender Weise spalten[2,6]. Aus der Isopropylidenaminoxyessigsäure wurden einige Derivate der allgemeinen Formel V

$$(CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2 \cdot COR$$

V a: R = Cl
b: R = OCH_3
c: R = NH_2
d: R = $NH \cdot NH_2$

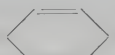
dargestellt.

So wird durch Einwirkung von Thionylchlorid das Isopropylidenaminoxyacetylchlorid (Va) erhalten, aus welchem sich in üblicher Weise Acylderivate von Aminen und Aminosäuren gewinnen lassen.

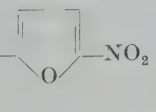
Mit Methanol und Schwefelsäure verestert, liefert die Isopropylidenaminoxyessigsäure den Methylester Vb, der zur Herstellung des Amids Vc und des Hydrazids Vd verwendet werden kann. Aus dem Hydrazid Vd konnten durch Reaktion mit Carbonylverbindungen verschiedene Hydrazone erhalten werden (VIa—c):

$(CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2CONH \cdot N{=}R$

VI

a: R =  $N \cdot OCH_3$

b: R = $N \cdot NHCONH_2$

c: R = 

Beim *Curtius*schen Abbau des Hydrazids Vd konnte das Isopropylidenaminoxymethylisocyanat (VII)

$$(CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2 \cdot N{=}C{=}O$$

VII

gefaßt werden. Dieses polymerisiert nach kurzer Zeit zu einer festen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen und gegen verd. Säuren und Alkalien beständigen, weißen Masse. In verd. Benzollösung ist das Isocyanat

[4] *M. Anchel* und *R. Schönheimer*, J. Biol. Chem. **124**, 609 (1938); **114**, 539 (1936).

[5] *N. N. Cohn*, Pharmaz. Zhalle **55**, 737 (1914); *A. Hantzsch* und *W. Wild*, Ann. Chem. **289**, 285 (1896).

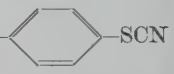
[6] *M. H. Lott*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1972 (1948).

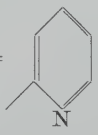
beständiger und kann zu verschiedenen Umsetzungen herangezogen werden. Mit Aminen entstehen substituierte Harnstoffe der allgemeinen Formel (VIIIa—b),

$$(CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2NHCONHR$$

VIII

a : R = H d : R = OCH_3 g : R = —$C(C_6H_5)_3$

b : R = NH_2 e : R = $CH_2 \cdot COOC_2H_5$ h : R = 

c : R = C_6H_5 f : R = 

mit Äthanol wurde das entsprechende Urethan (IX) erhalten:

$$(CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$$

IX

Bei der Hydrolyse von VII und IX tritt eine vollständige Zerlegung der Verbindungen ein, wobei bei der Spaltung des Isocyanates Aceton, Hydroxylamin, Formaldehyd, Ammoniak und Kohlendioxyd als Spaltstücke nachgewiesen werden konnten:

$$(CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2 \cdot N{=}C{=}O \xrightarrow{KOH} [(CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COOK]$$
$$\xrightarrow{HCl} (CH_3)_2C{=}O + H_2N \cdot OH + CH_2O + NH_3 + CO_2$$

Zur Umwandlung der Isopropylidenaminoxyessigsäure in längerkettige Verbindungen wurde zunächst die Einwirkung von Isopropylidenaminoxyacetylchlorid (Va) auf Grignardreagentien untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß auch bei Reaktion von nur einem Mol Grignardreagens und unter Bedingungen, die die Ketonbildung begünstigen sollten, stets nur der entsprechende tertiäre Alkohol zu isolieren war. Es wurden auf diese Weise 1-Isopropylidenaminoxy-2-methyl-propanol-(2) (Xa) bzw. das 1-Isopropylidenaminoxy-2,2-diphenyläthanol-(2) (Xb) hergestellt. Hydrolyse der erstgenannten Verbindung mit verd. Salzsäure führte zu 1-Aminoxy-2-methyl-propanol-(2) (XI):

$$(CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl \xrightarrow{RMgX} [(CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2 \cdot COR]$$

$$\xrightarrow{RMgX} (CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \cdot R \qquad H_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \cdot CH_3$$

Xa : R = CH_3
b : R = C_6H_5

XI

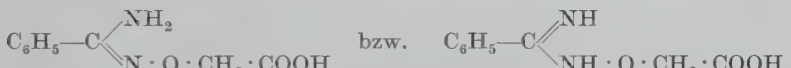
Eine weitere Möglichkeit zur Verlängerung der Kohlenstoffkette schien uns die Einwirkung von Diazomethan auf das Säurechlorid (Va) zu bieten. Dabei konnte Isopropylidenaminoxydiazoaceton (XII)

$$(CH_3)_2C{=}N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHN_2$$

XII

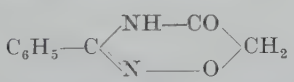
isoliert werden. Versuche, diese Verbindung mit H-aciden Stoffen umzusetzen, führten jedoch zu keinen definierten Produkten, da das Diazoketon zu zersetzlich war.

Als weitere Derivate der Aminoxyessigsäure wurden von uns die Benzamidoxim-O-essigsäure (XIII)



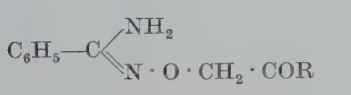
XIII

und deren Abkömmlinge untersucht. Für die Säure XIII, die erstmals von *H. Koch*[7] beschrieben worden war, konnte eine verbesserte Darstellungsmethode gefunden werden. Während die Umsetzung von Benzamidoxim mit Chloressigester nach den Angaben *A. Werners*[1] stets zu Gemischen von Ester, freier Säure und einem Cyclisierungsprodukt (XIV)



XIV

führt, reagiert Benzamidoxim mit Chlor- oder Bromessigsäure in Gegenwart von Alkali schon bei Zimmertemp. unter Bildung von Benzamidoxim-O-essigsäure (XIII) in befriedigender Ausbeute. Aus der Säure konnte eine Reihe von Verbindungen vom Formeltyp XV:



XVa: R = OCH_3
b: R = $NHNH_2$
c: R = NH_2
d: R = $NH \cdot (CH_2)_2OH$
e: R = $NH \cdot C_6H_{11}$
f: R = $NH \cdot (CH_2)_2 \cdot N(C_2H_5)_2$
g: R = NHOH

hergestellt werden. Benzamidoxim-O-acethydrazid (XVb) konnte neben der Darstellung aus dem Ester (XVa) auch durch Spaltung von 5-Oxo-3-phenyl-dihydro-1,2,4-oxdiazin (XIV) mit Hydrazinhydrat erhalten werden. Während bei der Einwirkung von alkohol. Hydrazinhydrat auf Benzamidoxim-O-essigsäure lediglich das Hydrazinsalz derselben gebildet wird, führt die Reaktion mit wäßrigem Hydrazin beim Kochen zu einer weitgehenden Spaltung des Moleküls.

[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 3161 (1889).

Experimenteller Teil

Aminoxyessigsäuremethylester (Ia)

22 g Aminoxyessigsäure-semihydrochlorid werden durch Schütteln mit 120 ml Methanol und 5,3 ml konz. H_2SO_4 in Lösung gebracht. Nach Stehen über Nacht erhitzt man 10 Stdn. unter Rückfluß und destilliert dann das Methanol im Vak. ab. Der sirupöse Rückstand wird mit 15 ml H_2O und 100 ml Äther versetzt und durch Zugabe von festem $NaHCO_3$ der Ester in Freiheit gesetzt. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther, Trocknen der Lösung mit Na_2SO_4 und Destillation erhält man 18 g Ester, Sdp.$_{11}$: 66,5°.

$C_3H_7NO_3$. Ber. C 34,28, H 6,71, N 13,33. Gef. C 34,46, H 6,96, N 13,46.

Farblose, mit Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln leicht mischbare Flüssigkeit. Nach längerem Stehen tritt unter Viskositätszunahme anscheinend Selbstkondensation ein.

Aminoxyessigsäureamid

5,3 g Aminoxyessigsäuremethylester werden mit 50 ml alkohol. NH_3 versetzt. Nach 2täg. Stehen bei Zimmertemp. filtriert man von einem flockigen Niederschlag ab und dampft die Lösung im Vak. zur Trockene. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus absol. Äthanol erhält man 1,5 g Amid (Ib) in Form farbloser, langer Nadeln, die bei 72,5 — 73,5° * schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

$C_2H_6N_2O_2$. Ber. C 26,67, H 6,71, N 31,10. Gef. C 26,61, H 6,78, N 31,29.

Aminoxyessigsäurehydrazid

5,3 g Ia versetzt man unter Kühlung mit Eis-NaCl tropfenweise mit 2,6 g Hydrazinhydrat. Nach 2täg. Stehen im Eisschrank werden die Kristalle abgesaugt und aus absol. Methanol umkristallisiert. 3,9 g Hydrazid (Ic); große, weiße Nadeln, Schmp. 68—69°. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

$C_2H_7N_3O_2$. Ber. C 22 86, H 6,71, N 39,98. Gef. C 22,80, H 6,80, N 39,73.

N-Isopropylidenaminoxymethyl-N'-[(carboxymethyl)methoxy]-harnstoff (II)

Zu einer Lösung von 0,07 Mol Isopropylidenaminoxymethylisocyanat (VII) in Benzol werden 5,3 g Ia gegeben. Nach 24 Stdn. saugt man den gebildeten Harnstoff ab, wäscht mit Benzol und dampft die Mutterlauge im Vak. ein. Man erhält 10,5 g feine, weiße Nadeln (II); Schmp. (aus Benzol) 106,5°.

$C_8H_{15}N_3O_5$. Ber. C 41,20, H 6,48, N 18,02. Gef. C 41,01, H 6,57, N 18,12.

N-Methyl-N'-[(carboxymethyl)methoxy]-thioharnstoff (IIIa)

Zu 3,1 g Aminoxyessigsäuremethylester gibt man 2,2 g Methylisothiocyanat. Nach 24stdg. Stehen wird mit wenig Benzol verrührt, die Kristalle abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. Ausb. 3,7 g IIIa. Aus Benzol farblose Blättchen, die bei 109—110° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, weniger in Wasser und Benzol.

$C_5H_{10}N_2O_3S$. Ber. C 33,70, H 5,66, N 15,72. Gef. C 33,41, H 5,62, N 15,65.

* Sämtliche Schmelzpunktsbestimmungen wurden mit dem *Kofler*-Heizmikroskop durchgeführt.

N-4-Äthoxyphenyl-N'-[(carboxymethyl)methoxy]-thioharnstoff (IIIb)

In analoger Weise können aus 3 g 4-Äthoxyphenylisothiocyanat, gelöst in wenig Benzol, und 2,6 g Aminoxyessigsäuremethylester 4,1 g Thioharnstoff IIIb erhalten werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 106 –108°, die sich nach wenigen Tagen unter Braunfärbung zersetzen.

Benzolsulfonylaminoxyessigsäure

Man schüttelt eine wäßrige Lösung von Aminoxyessigsäure-semihydrochlorid mit verd. NaOH und Benzolsulfochlorid, säuert mit HCl an und kristallisiert aus Wasser um. Lange, farblose Nadeln, Schmp. 171—173° (unter geringer Zers.).

$C_9H_9NO_5S$. Ber. C 41,56, H 3,92, N 6,06. Gef. C 41,22, H 3,97, N 6,23.

Benzoylaminoxyessigsäure

Die durch Benzoylierung von Aminoxyessigsäure-semihydrochlorid mit Benzoylchlorid und verd. NaOH und Ansäuern mit verd. HCl erhaltene rohe Benzoylaminoxyessigsäure wird durch Extraktion mit Äther von Benzoesäure befreit und aus Wasser umkristallisiert. Farblose Blättchen, Schmp. 145°.

$C_9H_9NO_4$. Ber. C 55,39, H 4,65, N 7,18. Gef. C 55,24, H 4,74, N 7,41.

Chloracetylaminoxyessigsäure

10,9 g Aminoxyessigsäure-semihydrochlorid, gelöst in wenig Wasser, werden mit 75 ml 2 n NaOH neutralisiert. Bei 0° gibt man unter Rühren eine Lösung von 17 g Chloracetylchlorid in 60 ml Äther zu, dann im Lauf von 2 Stdn. tropfenweise 123 ml 2 n NaOH. Nach Ansäuern mit 5 n HCl wird im Vak. bei 40—50° zur Trockne eingedampft, der Eindampfrückstand 3mal mit je 100 ml Äthylacetat extrahiert, das Solvens abdestilliert und der ölige Rückstand zur Entfernung von Chloressigsäure 3mal mit je 200 ml Petroläther ausgekocht. Das Chloracetylderivat kristallisiert im Eisschrank und schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthylacetat bei 114—116° (farblose Nadeln).

$C_4H_6ClNO_4$. Ber. C 28,67, H 3,61, N 8,36. Gef. C 28,97, H 3,62, N 8,16.

Durch Umsetzung von Natriumaminoxyacetat bzw. Aminoxyessigsäure-semihydrochlorid mit der entsprechenden Oxoverbindung in Wasser, eventuell unter Zusatz eines geeigneten Lösungsvermittlers (z. B. Alkohol), Ansäuern mit verd. HCl und Umkristallisieren werden folgende Carboxymethoxime dargestellt (IVa—IVi):

o-Hydroxybenzaldehydcarboxymethoxim (IVa)

Farblose Nadeln aus Wasser, Schmp. 147°.

$C_9H_9NO_4$. Ber. C 55,43, H 4,65, N 7,18. Gef. C 55,70, H 4,89, N 6,97.

p-Hydroxybenzaldehydcarboxymethoxim (IVb)

Farblose Blättchen aus Wasser, Schmp. 150°.

$C_9H_9NO_4$. Ber. C 55,43, H 4,65, N 7,18. Gef. C 55,07, H 4,69, N 7,15.

p-Nitrobenzaldehydcarboxymethoxim (IVc)

Schwachgelbe, dünne Blättchen aus Essigsäure-Wasser. Schmp. 144—145°.

$C_9H_8N_2O_5$ (224,17). Ber. N 12,50, Gef. N 12,34. Äquivalentgew.: Gef. 225,4.

p-Acetylaminobenzaldehydcarboxymethoxim (IVd)

Farblose Nadeln aus Essigsäure-Wasser. Schmp. 206—209°.

$C_{11}H_{12}N_2O_4$ (236,23). Ber. N 11,86. Gef. N 11,77. Äquivalentgew.: Gef. 236,5.

5-Nitrofuraldehydcarboxymethoxim (IVe)

Blättchen aus Wasser, Schmp. 165—166°.

$C_7H_6N_2O_6$ (214,14). Ber. N 13,08. Gef. N 13,0. Äquivalentgew.: Gef. 214,1.

Isonicotinaldehydcarboxymethoxim (IVf)

Farblose Nadeln, schwer löslich in Wasser, löslich in Laugen und Säuren. Reinigung durch Lösen in der ber. Menge verd. NaOH und Fällen mit HCl. Schmp. 218—221°.

$C_8H_8N_2O_3$ (180,16). Ber. N 15,55. Gef. N 15,28. Äquivalenzgew.: Gef. 180,5.

Benzochinon-(1,4)-bis-carboxymethoxim (IVg)

Diese Verbindung wird durch Erwärmen einer wäßrigen Lösung von Aminoxyessigsäure-semihydrochlorid mit Benzochinon auf dem Wasserbad erhalten. Das Rohprodukt kann aus Essigsäure—Wasser, anschließend aus Methanol umkristallisiert werden. Hellgelbe, prismatische Kriställchen, die sich ab 180°, ohne zu schmelzen, zersetzen. Schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Methanol. Die alkalischen Lösungen oxydieren rasch an der Luft.

$C_{10}H_{10}N_2O_6$ (127,11). Ber. N 11,02. Gef. N 11,31. Äquivalentgew.: Gef. 126,7.

Benzochinon-monocarboxymethoxim (IVh)

Eine Lösung von Benzochinon in heißem Alkohol wird mit der ber. Menge Aminoxyessigsäure-semihydrochlorid (in wenig H_2O) versetzt. Nach einstdg. Erwärmen dampft man im Vak. zur Trockne ein, löst in $NaHCO_3$-Lösung und filtriert. Das Chinonmonocarboxymethoxim fällt auf Zusatz von verd. HCl aus. Nach Umkristallisieren aus Aceton—Benzol—Petroläther schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 165—167°.

$C_8H_7NO_4$ (181,16). Ber. N 7,73. Gef. N 7,94. Äquivalentgew.: Gef. 179,8.

Benzochinonmethoxim-carboxymethoxim (IVi)

Eine Lösung von Benzochinon in heißem Alkohol versetzt man nacheinander mit den ber. Mengen O-Methylhydroxylaminhydrochlorid und Aminoxyessigsäure-semihydrochlorid in wäßriger Lösung. Weiteres Verfahren wie bei IVh. Aus Benzol schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 167—169° (Zers.).

$C_9H_{10}N_2O_4$ (210,2). Ber. N 13,33. Gef. N 13,62. Äquivalentgew.: Gef. 210,8.

Diacetylmonocarboxymethoxim (IVj)

Eine unter Zusatz von Eis hergestellte Lösung aus 71 g Monochloressigsäure und 75 ml 10 n NaOH versetzt man mit 50 g rohem Diacetylmonoxim. Nach Zugabe von 25 ml 10 n NaOH wird 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, danach gibt man weitere 25 ml 10 n NaOH zu und erhitzt nochmals 30 Min. Das pH der Reaktionslösung wird nun mit verd. HCl auf 5—6 eingestellt und nicht umgesetztes Diacetylmonoxim mit Benzol extrahiert. Nach Zugabe von 60 ml konz. HCl scheidet sich das Diacetylmonocarboxymethoxim

zunächst ölig ab, erstarrt aber bald. Es wird zunächst aus Wasser, dann aus Benzol umkristallisiert und schmilzt dann bei 110,5°. Ausb.: 52 g.

$C_6H_9NO_4$ (159,14). Ber. N 8,80. Gef. N 8,75. Äquivalentgew.: Gef. 159,5.

Die Verbindung wird durch Erhitzen mit 5 n HCl nicht gespalten. Durch Umsetzen des Na-Salzes mit Thiosemicarbazid und Ansäuern kann das entsprechende *Thiosemicarbazon* erhalten werden. Weißes Pulver vom Schmp. 190—193°.

Beim Erhitzen einer Lösung von Diacetylmonocarboxymethoxim in Methanol mit Isonicotinsäurehydrazid erhält man das *Isonicotinoylhydrazon* in Form farbloser, in Wasser und Alkohol schwer löslicher Kriställchen, die bei 238° u. Zers. schmelzen.

$C_{12}H_{14}N_4O_4$. Ber. C 51,80, H 5,07, N 20,14. Gef. C 51,83, H 5,17, N 19,75.

Diacetyl-biscarbomethoxim (IVk)

Analog dem Diacetylmonocarboxymethoxim kann die Bis-Verbindung hergestellt werden, wobei man zweckmäßig den 3fachen Überschuß an Na-Monochloracetat anwendet. Nach Einstellen der Reaktionsmischung auf pH 5 filtriert man nicht umgesetztes Diacetyldioxim ab. Das durch Ansäuern mit HCl erhaltene Rohprodukt (80%) wird in $NaHCO_3$-Lösung gelöst, filtriert und mit HCl gefällt. Diacetylbiscarboxymethoxim bildet farblose Kriställchen, die sich ab 195° unter Dunkelfärbung zersetzen und bei 204° schmelzen; leicht löslich in Methanol und Äthanol, schwer in Wasser.

$C_8H_{12}N_2O_6$. Ber. C 41,38, H 5,21, N 12,07. Gef. C 41,68, H 5,29, N 11,93.

Bei Versuchen, die die Gewinnung von Aminoxyessigsäure durch Spaltung des Diacetylbiscarboxymethoxims mit 5 n HCl zum Ziele hatten, kristallisierte aus der Reaktionslösung IVk beim Erkalten unverändert aus.

Isopropylidenaminoxyacetylchlorid (Va)

66 g Isopropylidenaminoxyessigsäure werden in 100 ml Benzol gelöst und in die siedende Lösung 50 ml Thionylchlorid im Laufe einer Stde. zugetropft. Nach weiteren 2 Stdn. Erhitzen auf dem Wasserbad wird zweimal im Vak. destilliert. Ausb.: 60 g Säurechlorid vom $Sdp._{11}$: 58°.

Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren allmählich bräunt.

$C_5H_8ClNO_2$. Ber. C 40,15, H 5,39, N 9,36, Cl 23,70.
Gef. C 39,86, H 5,57, N 9,38, Cl 23,86.

Mit überschüssigem Anilin in Benzol entsteht *Isopropylidenaminoxyacetanilid*, lange Nadeln aus Wasser, Schmp. 89,5°.

$C_{11}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 13,58. Gef. N 13,52.

Isopropylidenaminoxyacetylmethionin

Man löst 4,5 g Methionin in 15 ml n NaOH und tropft unter Eiskühlung und Rühren 5 g Isopropylidenaminoxyacetylchlorid und 34 ml n NaOH innerhalb 30 Min. zu. Man säuert mit 30 ml 2 n HCl an und extrahiert mit Äther. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt das Acylderivat als gelbliches Öl, das nach mehrtägigem Stehen kristallisiert. Die Verbindung kann durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt werden und schmilzt bei 75—79°.

$C_{10}H_{18}N_2O_4S$. Ber. C 45,79, H 6,92, N 10,68. Gef. C 45,59, H 7,11, N 10,85.

4-Isopropylidenaminoxyacetylamino-2-hydroxybenzoesäure

Diese Verbindung wird durch Erhitzen von p-Aminosalicylsäure mit Isopropylidenaminoxyacetylchlorid in Aceton erhalten, wobei das Produkt während des Erhitzens ausfällt. Nach Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Kriställchen vom Schmp. 135—137°.

$C_{12}H_{14}N_2O_5$. Ber. C 54,13, H 5,30, N 10,52. Gef. C 53,76, H 5,21, N 10,25.

Isopropylidenaminoxyessigsäuremethylester (Vb)

100 g Isopropylidenaminoxyessigsäure kocht man mit 300 ml Methanol und 5 ml konz. Schwefelsäure 8 Stdn. unter Rückfluß. Das nach üblicher Aufarbeitung gewonnene Rohprodukt liefert nach Destillation im Vak. 86 g Methylester vom $Sdp._{11}$ 75—76°. Der farblose, angenehm riechende Ester ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_6H_{11}NO_3$. Ber. C 49,64, H 7,64, N 9,65. Gef. C 49,90, H 7,91, N 9,41.

Isopropylidenaminoxyacetamid (Vc)

In 140 ml konz. wäßr. NH_3 löst man unter dauerndem Schütteln in kleinen Portionen 29 g Methylester. Nach 12 Stdn. Stehen bei Zimmertemp. dampft man im Vak. zur Trockne ein. Rohprodukt: 26 g (Schmp. 85—90°). Aus Benzol lange Nadeln, Schmp. 92,5°. Das Amid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in CCl_4 und Benzol.

$C_5H_{10}N_2O_2$. Ber. C 46,14, H 7,74, N 21,52. Gef. C 46,46, H 7,92, N 21,60.

Isopropylidenaminoxyacethydrazid (Vd)

73 g Methylester Vb tropft man innerhalb von 30 Min. zu einer unter Rückfluß erhitzten Mischung aus 28 g Hydrazinhydrat und 20 ml Äthanol. Nach insgesamt 2stdg. Erhitzen werden 200 ml Benzol zugesetzt und gebildetes Wasser sowie überschüssiges Hydrazinhydrat mit dem Benzol überdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Benzol gelöst, filtriert und zur Kristallisation beiseite gestellt. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus Benzol erhält man 63 g Hydrazid Vd. Aus Äthanol lange Nadeln vom Schmp. 95°, leicht löslich in Wasser, Äthanol und Äthylacetat, schwerer in Benzol und CCl_4.

$C_5H_{11}N_3O_2$. Ber. C 41,37, H 7,64, N 28,95. Gef. C 41,39, H 7,66, N 28,71.

Das Hydrazid bildet mit Oxoverbindungen leicht die entsprechenden Hydrazone:

Benzochinon-(1,4)-methoxim-isopropylidenaminoxyacethydrazon (VIa)

Eine Lösung von 1,1 g Chinon in wenig Äthanol wird mit 0,84 g O-Methylhydroxylaminchlorhydrat und anschließend mit 1,5 g Hydrazid (Vd) versetzt, beide in wenig Wasser gelöst. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Kristallbrei. Aus Methanol—Wasser lange Nadeln, Schmp. 161—162°.

$C_{12}H_{16}N_4O_3$. Ber. C 54,53, H 6,10, N 21,20. Gef. C 54,33, H 6,05, N 21,08.

Benzochinonsemicarbazon-isopropylidenaminoxyacethydrazon (VIb)

Analog vorstehender Verbindung aus Benzochinon, Semicarbazidhydrochlorid und Isopropylidenaminoxyacethydrazid. Aus Dimethylformamid bildet diese Verbindung orangegelbe Kriställchen, die bei 226° schmelzen.

$C_{12}H_{16}N_6O_3$. Ber. C 49,31, H 5,52, N 28,75. Gef. C 49,25, H 5,67, N 28,83.

5-Nitrofuraldehyd-isopropylidenaminoxyacethydrazon (VIc)

Aus dem Hydrazid (Vd) und 5-Nitrofuraldehyd in Methanol. Nach Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die Substanz bei 156—158°.

$C_{10}H_{12}N_4O_5$. Ber. N 20,89. Gef. N 20,90.

Isopropylidenaminoxymethylisocyanat (VII)

Eine Lösung von 14,5 g Isopropylidenaminoxyessigsäurehydrazid in 60 ml Wasser versetzt man mit 24 ml 5 n HCl und überschichtet mit 150 ml Benzol. Unter Kühlung mit Eis und Rühren wird eine Lösung von 7 g $NaNO_2$ in 20 ml Wasser innerhalb 15 Min. zugetropft. Nach weiteren 15 Min. Rühren trennt man die Benzollösung des *Azids* ab und schüttelt die wäßrige Phase noch 3mal mit je 50 ml Benzol aus. Die Benzollösung wird mit $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und dann mit $CaCl_2$ getrocknet. Bereits bei gewöhnlicher Temp. findet eine langsame Zersetzung des Azids statt, so daß die Lösungen am besten rasch weiter verarbeitet werden. Zur Überführung in das Isocyanat erhitzt man etwa ein Drittel der Azidlösung auf dem Wasserbad zum Sieden und tropft die restliche Lösung in dem Maße, wie es die Gasentwicklung gestattet, zu. Nach beendeter Reaktion fraktioniert man im Vak. VII wird in Form einer farblosen, leicht beweglichen, die Schleimhäute heftig reizenden Flüssigkeit vom $Sdp._{12}$ 45° erhalten. Ausb.: 7,7 g.

$C_5H_8N_2O_2$. Ber. C 46,87, H 6,29, N 21,86. Gef. C 47,16, H 6,39, N 21,58.
Polymerisat: Gef. C 47,31, H 6,43.

N-Isopropylidenaminoxymethylharnstoff (VIIIa)

In 200 ml mit NH_3 gesätt. Äther wird unter Rühren und Kühlen mit Eis eine aus 7,3 g Vd erhaltene Lösung des Isocyanats VII in Benzol zugetropft. Nach 3 Stdn. saugt man den pulverigen Niederschlag ab und wäscht mit Äther. Man erhält 5,0 g VIIIa vom Schmp. 158—159°. Durch Umkristallisieren aus Methanol können farblose, prismatische Kristalle vom Schmp. 162—164° (Zers.) gewonnen werden. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$C_5H_{11}N_3O_2$. Ber. C 41,37, H 7,64, N 28,95. Gef. C 41,54, H 7,72, N 28,88.

Isopropylidenaminoxymethylsemicarbazid (VIIIb)

Eine Lösung von 3,5 g Hydrazinhydrat in 15 ml Wasser wird mit einer Benzollösung des Isocyanats (aus 7,25 g Vd) geschüttelt. Nach kurzer Zeit tritt unter Erwärmung Kristallisation ein. Man schüttelt so lange, bis der Isocyanatgeruch verschwunden ist. Nach Absaugen und Trocknen werden 5 g VIIIb erhalten, das nach Umkristallisieren aus Methanol bei 129—132° (Zers.) schmilzt.

$C_5H_{12}N_4O_2$. Ber. C 37,49, H 7,55, N 34,98. Gef. C 37,70, H 7,63, N 34,69.

Das *Isopropylidenaminoxyacetylderivat* dieser Verbindung kann durch Einwirkung des Isocyanats auf Isopropylidenaminoxyacethydrazid (Vd) erhalten werden. Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 140—141,5°.

$C_{10}H_{19}N_5O_4$. Ber. C 43,95, H 7,01, N 25,63. Gef. C 43,92, H 7,10, N 25,48.

N-Isopropylidenaminoxymethyl-N'-phenylharnstoff (VIIIc)

Eine Lösung von Isopropylidenaminoxymethylisocyanat in Benzol (aus 7,3 g Hydrazid) wird mit 6,5 g Anilin versetzt. Nach kurzer Zeit tritt Kri-

stallisation ein. Nach 3 Stdn. saugt man ab, wäscht mit Benzol und kristallisiert aus Methanol um. Es werden 8 g VIIIc in Form von farblosen Nadeln vom Schmp. 156—158° erhalten. Gut löslich in Methanol, Äthanol und Aceton.

$C_{11}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 59,71, H 6,83, N 19,00. Gef. C 60,02, H 6,91, N 19,07.

N-Isopropylidenaminoxymethyl-N'-methoxylharnstoff (VIIId)

Zu einer Lösung von etwas mehr als der ber. Menge Methoxylamin in Äther gibt man eine Benzollösung des Isocyanats aus 7,25 g Vd. Nach 3 Stdn. wird auf ein kleines Volumen eingeengt und Petroläther zugesetzt. Man erhält 5 g VIIId; aus Äthanol farblose, prismatische Kristalle vom Schmp. 95—97°, die in Wasser, Methanol, Äthanol und Aceton leicht löslich sind.

$C_6H_{13}N_3O_3$. Ber. C 41,14, H 7,48, N 23,98. Gef. C 41,03, H 7,58, N 24,08.

N-Isopropylidenaminoxymethyl-N'-carbäthoxymethylharnstoff (VIIIe)

Eine Lösung von 8,3 g Glycinäthylester in wenig Benzol wird mit einer Benzollösung des Isocyanats (aus 7,25 g Vd) versetzt. 12 Stdn. hernach saugt man ab, wäscht mit Benzol und dampft die Mutterlauge ein. Es können 7,1 g VIIIe isoliert werden. Nach Umkristallisieren aus Methanol feine Nadeln, Schmp. 108—109°. Gut löslich in Wasser, Methanol und Äthanol, schwerer in Aceton und Benzol.

$C_9H_{17}N_3O_4$. Ber. C 46,75, H 7,41, N 18,17. Gef. C 46,94, H 7,59, N 17,92.

N-Isopropylidenaminoxymethyl-N'-2-pyridylharnstoff (VIIIf)

Zu einer Lösung von Isocyanat in Benzol (aus 4,35 g Vd) wird eine Benzollösung von 2,82 g 2-Aminopyridin gegeben. Nach 12 Stdn. saugt man die Kristalle ab und kristallisiert aus Benzol um; Ausb.: 3,1 g. Farblose Nadeln vom Schmp. 166,5—167,5°, löslich in Alkohol und Benzol.

$C_{10}H_{14}N_4O_2$. Ber. C 54,04, H 6,35, N 25,21. Gef. C 54,12, H 6,32, N 25,49.

N-Isopropylidenaminoxymethyl-N'-triphenylmethylharnstoff (VIIIg)

Eine Lösung von Isocyanat in Benzol (aus 2,9 g Vd) wird nach Zugabe einer Lösung von 5,18 g Triphenylmethylamin in 30 ml Benzol 12 Stdn. bei Raumtemp. gehalten. Hierauf saugt man ab und wäscht mit Benzol. Ausb.: 4,2 g VIIIg vom Schmp. 177° (kleine Nadeln).

$C_{24}H_{25}N_3O_2$. Ber. C 74,40, H 6,50, N 10,85. Gef. C 74,34, H 6,53, N 10,87.

N-Isopropylidenaminoxymethyl-N'-4-rhodanphenylharnstoff (VIIIh)

Eine Benzollösung des Isocyanats, erhalten aus 2,9 g Vd, wird mit 3,0 g 4-Rhodananilin versetzt und 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols im Vak. kristallisiert man den Rückstand aus Isopropanol um. Die Substanz bildet feine Nadeln und schmilzt bei 161—163°.

$C_{12}H_{14}N_4O_2S$. Ber. C 51,78, H 5,07, N 20,13. Gef. C 51,78, H 5,20, N 20,40.

N-Isopropylidenaminoxymethylurethan (IX)

Zu einer aus 11,6 g Isopropylidenaminoxyessigsäurehydrazid erhaltenen Benzollösung von Isopropylidenaminoxymethylisocyanat gibt man 20 ml absol. Äthanol und kocht 3 Stdn. unter Rückfluß. Durch fraktionierte Va-

kuumdestillation können 9,5 g Urethan als farbloses, dickes Öl gewonnen werden, das nach längerem Stehen im Eisschrank kristallisiert. Schmp. 23—25°, $Sdp._{11}$: 118—119°.

$C_7H_{14}N_2O_3$. Ber. C 48,26, H 8,10, N 16,08. Gef. C 48,36, H 8,33, N 15,91.

1-Isopropylidenaminoxy-2-methylpropanol-(2) (Xa)

Zu einer *Grignard*-Lösung aus 43 g Methyljodid, 7,3 g Mg und 80 ml Äther wird eine Lösung von 22,5 g Isopropylidenaminoxyacetylchlorid in 50 ml Äther im Verlauf von 15 Min. unter Eiskühlung und Rühren zugetropft. Es scheidet sich ein nahezu farbloses, schweres Öl aus. Nach 1 Stde. wird mit Eis zersetzt, mit NaCl gesättigt und nach Ansäuern mit verd. H_2SO_4 mehrfach mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherlösung mit Na_2SO_4, Abdestillieren des Äthers und Vakuumdestillation des gelblichen Rohproduktes erhält man 13,6 g tertiären Alkohol Xa als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Die Verbindung siedet bei 66°/10 mm, ist gut löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

$C_7H_{15}NO_2$. Ber. C 57,90, H 10,41, N 9,65. Gef. C 57,99, H 10,56, N 9,54.

1-Isopropylidenaminoxy-2,2-diphenyläthanol-(2) (Xb)

Diese Verbindung kann in analoger Weise bei der Einwirkung von Isopropylidenaminoxyacetylchlorid auf C_6H_5MgBr gewonnen werden. Sie bildet, aus Petroläther umkristallisiert, lange farblose Nadeln vom Schmp. 91°.

$C_{17}H_{19}NO_2$. Ber. C 75,81, H 7,11, N 5,20. Gef. C 75,93, H 7,22, N 5,08.

1-Aminoxy-2-methylpropanol-(2) (XI)

14,5 g 1-Isopropylidenaminoxy-2-methylpropanol-(2) werden in 125 ml Wasser gelöst, 25 ml konz. HCl zugesetzt und die Mischung dann 40 Min. unter Rückfluß gekocht. Den nach Eindampfen im Vak. verbleibenden festen, weißen Rückstand löst man in wenig Wasser, äthert zur Entfernung von Neutralstoffen mehrmals aus und sättigt dann mit festem NaOH. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, die wäßrige Phase noch mehrmals ausgeäthert und die vereinigten Ätherauszüge mit K_2CO_3 getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers destilliert man das 1-Amino-2-methylpropanol-(2), $Sdp._{13}$: 76—77°, als farblose Flüssigkeit von schwachem Amingeruch über. Ausb.: 4,5 g.

$C_4H_{11}NO_2$. Ber. C 45,69, H 10,64, N 13,32. Gef. C 45,97, H 10,60, N 13,55.

Zur Darstellung des *Hydrochlorids* versetzt man eine äther. Lösung der Base mit einer Lösung von HCl in Äther. Das Salz (feine Nadeln) schmilzt nach Umkristallisieren aus Dioxan bei 119—121°.

$C_4H_{11}NO_2 \cdot HCl$. Ber. C 33,93, H 8,54, N 9,89. Gef. C 33,63, H 8,64, N 9,76.

Isopropylidenaminoxydiazoaceton (XII)

Eine Lösung von 15 g Isopropylidenaminoxyacetylchlorid in 30 ml Äther gibt man tropfenweise unter Eiskühlung zu einer Lösung von Diazomethan (aus 35 g Nitrosomethylharnstoff) in 500 ml Äther. Nach 2 Stdn. Stehen wird der Äther im Vak. bei 10° verdampft. Als Rückstand bleiben 15 g Diazoketon in Form eines gelben, leicht zersetzlichen Öls, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Es zersetzt sich bald unter Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung von gelblichen, amorphen Flocken.

$C_6H_9N_3O_2$. Ber. C 46,45, H 5,85. Gef. C 46,21, H 6,18.

Benzamidoxim-O-essigsäure (XIII)

a) 21,7 g (0,1 Mol) Benzamidoxim-hydrobromid und 18,9 g (0,2 Mol) Monochloressigsäure werden in 70 ml Alkohol gelöst, die Lösung mit Eiswasser gekühlt und unter Rühren eine Lösung von 20 g (0,5 Mol) NaOH in 60 ml Wasser zugetropft; die Temp. hält man dabei unter 20°. Die klare Reaktionslösung läßt man anschließend 3 Stdn. bei Raumtemp. stehen und erhitzt hernach 2 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach Abdampfen des Alkohols wird mit Wasser auf 220 ml verdünnt und mit 10 ml konz. HCl angesäuert (pH ca. 3,5). Nach kurzer Zeit beginnt die Säure XIII zu kristallisieren. Nach mehrstdg. Stehen wird abgesaugt und durch Umkristallisieren der Rohsäure aus Essigester insgesamt 12—13 g XIII vom Schmp. 123—124° erhalten.

b) 43,4 g (0,2 Mol) Benzamidoxim-hydrobromid und 30,5 g (0,22 Mol) Bromessigsäure löst man in 100 ml Wasser und setzt zur gut gekühlten Lösung 25,2 g (0,63 Mol) NaOH, gelöst in 70 ml Wasser, unter Rühren zu. Die Temp. wird unter 20° gehalten und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Das z. T. ausgeschiedene Natriumsalz wird auf dem Wasserbad wieder in Lösung gebracht und mit 54 ml Salzsäure (1:3) zerlegt. Nach Umkristallisieren aus Essigester und Aufarbeitung der Mutterlauge erhält man 29,9 g Benzamidoxim-O-essigsäure vom Schmp. 124—125°.

Sie gibt mit Hydrazinhydrat in Äthanol oder Isopropanol ein gut kristallisiertes *Salz*, das sich aus Alkohol umkristallisieren läßt. Es ist leicht wasserlöslich und schmilzt u. Zers.

$C_9H_{10}N_2O_3 \cdot N_2H_4$. Ber. N 24,77. Gef. N 24,62.

Benzamidoxim-O-essigsäuremethylester (XVa)

a) 22 g XIII werden in 50 ml Methanol in Gegenwart von HCl verestert, der überschüssige Alkohol im Vak. entfernt und der Rückstand mit Sodalösung gewaschen. Man erhält 18,7 g Rohester, der aus Benzol-Petroläther umkristallisiert werden kann. Weiße, geruchlose Kristalle vom Schmp. 72—74° (XVa).

b) 9,7 g Benzamidoxim-O-essigsäure werden mit 50 ml absol. Methanol und 3 ml konz. H_2SO_4 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter a). Durch Umkristallisieren aus ca. 25 ml Benzol—Petroläther 1:1 erhält man 7,3 g Ester XVa vom Schmp. 72—74°.

$C_{10}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 13,46. Gef. N 13,65.

Hydrazid der Benzamidoxim-O-essigsäure (XVb)

a) 10 g Methylester (XVa) werden mit 10 ml absol. Alkohol und 25 ml 74proz. Hydrazin bis zur Auflösung gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit erstarrt das Gemisch zu einem festen Brei; nach Absaugen und Waschen mit Äthanol wird getrocknet und aus Alkohol umgelöst. Man erhält 7,5 g Hydrazid XVb, das zur Analyse bei 100° getrocknet wird. Schmp. 141—142°.

b) 8,8 g 5-Oxo-3-phenyl-dihydro-1,2,4-oxdiazin (XIV) vom Schmp. 148° werden mit 4,6 ml 74proz. Hydrazin 2 Stdn. auf 90° erhitzt. Nach dem Erkalten wäscht man die kristallisierte Masse mit Alkohol und kristallisiert aus 50 ml des gleichen Lösungsmittels. Ausb.: 6,5 g.

$C_9H_{12}N_4O_2$. Ber. C 51,92, H 5,81, N 26,91. Gef. C 52,04, H 6,02, N 26,90.

Benzamidoxim-O-acetamid (XVc)

4 g Methylester (XVa) läßt man in 100 ml konz. NH_3 2 Tage bei Raumtemp. stehen. Es werden 2,5 g Rohprodukt erhalten, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein ist. Schmp. 168—171°.

$C_9H_{11}N_3O_2$. Ber. C 55,95, H 5,75, N 21,75. Gef. C 56,02, H 5,82, N 21,85

Benzamidoxim-O-[N-(β-hydroxyäthyl)-acetamid] (XVd)

4,1 g Methylester XVa werden mit 1,2 ml β-Aminoäthanol 2 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man in Essigester auf, saugt ab und kristallisiert das Rohprodukt aus dem gleichen Lösungsmittel um. Ausb.: 3,9 g, Schmp. 125—127°.

$C_{11}H_{15}N_3O_3$. Ber. C 55,67, H 6,37, N 17,71. Gef. C 55,39, H 6,51, N 17,71.

Benzamidoxim-O-(N-cyclohexyl)-acetamid (XVe)

4,1 g Methylester werden mit 2,5 ml Cyclohexylamin 2 Stdn. auf 110° erhitzt und das Reaktionsprodukt nach Waschen mit Essigester aus Alkohol umkristallisiert. Ausb.: 3 g, Schmp. 194—195°.

$C_{15}H_{21}N_3O_2$. Ber. C 65,43, H 7,68, N 15,26. Gef. C 65,38, H 7,81, N 15,38.

Benzamidoxim-O-[N-(β-diäthylaminoäthyl)-acetamid] (XVf)

Man erhitzt 10,4 g Methylester 3 Stdn. mit 5,8 g β-Diäthylaminoäthylamin auf dem siedenden Wasserbad und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus 20 ml Essigester um. Es werden 11,8 g reines Amid vom Schmp. 110—111° erhalten.

$C_{15}H_{24}N_4O_2$. Ber. C 61,61, H 8,27, N 19,16. Gef. C 61,63, H 8,47, N 18,83.

Benzamidoxim-O-acethydroxamsäure (XVg)

Aus 2,78 g Hydroxylaminchlorhydrat in 25 ml Methanol und einer Lösung von 1,4 g Na in der gleichen Menge Methanol wird eine Hydroxylaminlösung bereitet und in diese sogleich 4,1 g Ester eingetragen. Nach Stehen über Nacht dampft man im Vak. zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 15 ml Wasser auf und erwärmt bis zur Lösung. Beim Abkühlen kristallisiert das Natriumsalz der Hydroxamsäure (4,5 g) aus. Aus diesem und der wäßrigen Lösung können durch Ansäuern 3,2 g Hydroxamsäure gewonnen werden. Aus Essigester umkristallisiert, schmilzt XVg bei 144—147° (Zers.).

$C_9H_{11}N_3O_3$. Ber. C 51,67, H 5,30, N 20,09. Gef. C 52,02, H 5,38, N 19,80.

Umsetzungen von 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol mit Metallchloriden

Von

V. Gutmann und **A. Meller**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 20. April 1961)

$TiCl_4$, $VOCl_3$, $NbCl_5$ und $TaCl_5$ bilden mit 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol Esterchloride, während $GeCl_4$, $SnCl_4$ und $SbCl_3$ unter gleichen Bedingungen nicht reagieren und $SbCl_5$ eine Koordinationsverbindung bildet.

Ester der Phosphorsäure[1] und Orthokieselsäure[2] mit 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol sind bekannt, nicht aber Verbindungen mit anderen Elementen der IV. und V. Gruppe. Durch Umsetzungen von 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol mit $TiCl_4$, $VOCl_3$, $NbCl_5$ und $TaCl_5$ wurden nun Esterchloride erhalten, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1. Übersicht über die aus Metallchloriden und 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol (= ROH) erhaltenen Verbindungen

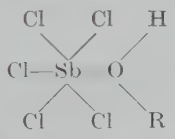
Zusammensetzung	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Eigenschaften
1. $(RO)TiCl_3$	63—64°	100—110° (12 Torr)	an der Luft rauchende weiße Masse
2. $(RO)_2TiCl_2$	84°	126° (12 Torr)	weiß, kristallin, bei Vakuumdestillation teilweiser Zerfall in 1 und 3
3. $(RO)_3TiCl$		145° (12 Torr)	zähes, gelbes Öl
4. $(RO)_3VO$		123° (12 Torr)	hellgelbe Flüssigkeit
5. $(RO)_2VOCl$		102° (12 Torr)	hellgelbe Flüssigkeit
6. $(RO)_3NbCl_2$		140° (10^{-3} Torr)	hochviskoses gelbes Öl
7. $(RO)_3TaCl_2$		170° (10^{-3} Torr)	gelbe glasige Masse
8. $ROH \cdot SbCl_5$	66°	69—71° (12 Torr)	farblose Kristalle

[1] *K. L. Berry* und *J. A. Bittles*, U. S. Pat. 2559751 to E. I. Du Pont (1951).
[2] *C. F. Froberger*, J. Org. Chem. **25**, 311 (1960).

Alle Verbindungen erwiesen sich als hygroskopisch. Die Hydrolysegeschwindigkeit nimmt mit steigendem Fluoralkoxyl- und fallendem Chlorgehalt ab, doch werden mit überschüssigem Wasser auch die Fluoralkoxylreste restlos abgespalten.

Während 2.2.3.3-Tetrafluorpropanol mit Silicium(IV)-chlorid in glatter, endothermer Reaktion den Orthoester bildet[2], erfolgte unter gleichen Bedingungen keine Reaktion des Fluorpropanols mit Germanium(IV)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid oder Antimon(III)-chlorid. Bei der Umsetzung mit Zirkonium(IV)-chlorid konnte keine definierte Verbindung erhalten werden.

Antimon(V)-chlorid reagiert im Molverhältnis 1:1 mit dem Fluoralkohol, aber ohne Chlorwasserstoffentwicklung. Das Reaktionsprodukt erwies sich als Koordinationsverbindung mit der vermutlichen Struktur



Analoge Verbindungen mit $[Cl_5SbO]$-Einheiten sind mit Sicherheit bekannt, z. B.: $Cl_5SbOPCl_3$[3].

Experimenteller Teil

Bei allen Experimenten wurde sorgfältig auf Ausschluß von Feuchtigkeit geachtet.

$(RO)TiCl_3$, $(RO)_2TiCl_2$ und $(RO)_3TiCl$ entstehen, wenn man ROH mit etwas mehr als der halben molaren Menge $TiCl_4$ langsam unter Umschütteln versetzt. Die exothermen Reaktionen setzen sofort unter heftiger HCl-Entwicklung ein, wodurch etwas $TiCl_4$ verlorengeht. Bei fortgesetzter Zugabe von $TiCl_4$ färbt sich das Reaktionsgemisch gelb, und die Viskosität nimmt zu. Nach Zugabe der letzten Anteile $TiCl_4$ wurde unter zeitweisem Umschütteln allmählich bis 140° erwärmt, und zwar bis zur Beendigung der Gasblasenbildung. Die Reaktionsprodukte wurden direkt aus dem Zweihalsspitzkolben, in dem die Reaktion durchgeführt worden war, über eine 12 cm lange *Vigreux*-Kolonne bei 10—12 Torr in Schwert-Aufsätze sublimiert bzw. destilliert. Die Schwertaufsätze wurden jeweils nach Auffangen der einzelnen Fraktionen unter geringerem Überdruck von über P_2O_5 getrocknetem N_2 ausgewechselt und verschlossen. Infolge der raschen Einstellung der Gleichgewichte zwischen den einzelnen Esterchloriden

$$2\,(RO)_2TiCl_2 \rightleftharpoons (RO)TiCl_3 + (RO)_3TiCl$$

läßt sich keine vollständige Trennung erzielen, doch können bei rascher Führung der Destillation weitgehend reine Produkte erhalten werden. Da der Siedepunkt des Gemisches fast kontinuierlich ansteigt, müssen Zwischenfraktionen ausgesondert werden, die dann bei neuen Ansätzen wieder mit-

[3] *I. Lindqvist* und *C. I. Brändén*, Acta Cryst. **12**, 642 (1959).

verwendet werden. Man kommt so zu Esterchloriden, die analytisch die berechnete Zusammensetzung zeigen, aber immer noch ein Schmelzpunktsintervall bis zu 5° aufweisen.

Zur Analyse wurden die Substanzen in der Trockenkiste in gut schließende Mikrowägegläschen abgefüllt, diese sofort gewogen und unter Wasser geöffnet. Die entstehende Salzsäure wurde mit n/10 NaOH gegen Methylrot titriert und anschließend in derselben Lösung das TiO_2-Hydrat mit Essigsäure-Natriumacetatpuffer abgeschieden und nach dem Waschen zu TiO_2 verglüht.

(RO)TiCl$_3$ ist eine flüchtige, an der Luft rauchende, weiße kristalline Masse vom Schmp. 63—64°, die bei 100—110°/12 Torr übergeht. Anteile, die bei niederer Temp. sublimieren, enthalten überschüssiges $TiCl_4$.

$C_3H_3Cl_3F_4OTi$. Ber. Cl 37,3, Ti 16,8. Gef. Cl 37,8, Ti 17,0.

(RO)$_2$*TiCl*$_2$ ist eine weiße, kristalline Masse, die unscharf bei 84° schmilzt und bei 12 Torr bei 126° siedet. Beim Erhitzen im Vak. wurde Zerfall entsprechend

$$2\,(RO)_2TiCl_2 \rightleftharpoons (RO)_3TiCl + ROTiCl_3$$

festgestellt.

$C_6H_6Cl_2F_8O_2Ti$. Ber. Cl 18,6, Ti 12,6. Gef. Cl 18,7, Ti 12,5.

(RO)$_3$*TiCl* ist ein zähes, gelbes Öl (Sdp.$_{12}$ 144—146°).

$C_9H_9ClF_{12}O_3Ti$. Ber. Cl 7,4, Ti 10,1. Gef. Cl 7,4, Ti 10,0.

Die Ausb., bezogen auf den Fluoralkohol, beträgt 85%, wenn man über alle Fraktionen summiert. Die Menge der einzelnen Fraktionen wechselt je nach der Destillationsgeschwindigkeit. Durch Änderung der Mengenverhältnisse des Ansatzes lassen sich sowohl $ROTiCl_3$ als auch $(RO)_3TiCl$ in bis zu 70% Ausb. erhalten. Die Ausb. an $(RO)_2TiCl_2$ ist geringer.

VO(OR)$_3$ und *VO(Cl)(OR)*$_2$ wurden durch langsame Zugabe von 1 Mol $VOCl_3$ zu 3 Molen ROH erhalten. Nach Stehen über Nacht wurde noch 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und dann in einer Allglasapparatur mit *Baranyi*-Kölbchen im Vak. destilliert. Hiebei ging nach einem Vorlauf, der neben $VOCl_3$ und ROH möglicherweise auch $VOCl_2(OR)$ enthielt, $VOCl(OR)_2$ bei 102° (12 Torr) und $VO(OR)_3$ bei 123° (12 Torr) über. Beide sind hellgelbe Flüssigkeiten, die sich unter dem Einfluß der atmosphärischen Feuchtigkeit rot färben und von Wasser vollkommen hydrolysiert werden. Vanadin wurde aus der acetatgepufferten Lösung mit Oxychinolin gefällt und zu V_2O_5 verglüht. Die Einwaage erfolgte wie beim Titan. Die Ausbeuten sind je etwa 30%, bezogen auf $VOCl_3$.

$C_9H_9F_{12}O_4V$. Ber. C 22,99, H 1,93, V 10,8. Gef. C 23,08, H 1,96, V 10,7.

$C_6H_6ClF_8O_3V$. Ber. C 19,76, H 1,66, V 14,0. Gef. C 17,94, H 1,73, V 14,1.

NbCl$_2$*(OR)*$_3$. Ein molarer Teil $NbCl_5$ wurde allmählich mit 5 Teilen ROH versetzt. Die HCl-Entwicklung ist sehr heftig. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionskölbchen direkt an ein Zweikugelrohr mittels Schliffverbindung angesetzt, die Verbindung mit Apiezonharz gedichtet. $NbCl_2(OR)_3$ wurde als hochviskoses, gelbes Öl bei 140° und 10^{-3} Torr erhalten. Die Einwaage zur Analyse und die Cl-Bestimmung erfolgte wie beim Ti. Nb wurde aus 10proz. schwefelsaurer Lösung mit Kupferron gefällt und zu Nb_2O_5 verglüht. Die Ausb., bezogen auf $NbCl_5$, ist etwa 50%.

$C_9H_9Cl_2F_{12}NbO_3$. Ber. C 19,40, H 1,63, Cl 12,7, Nb 16,7.
Gef. C 18,27, H 1,77, Cl 12,8, Nb 16,6.

$TaCl_2(OR)_3$ wurde analog der Niobverbindung dargestellt. Der Siedepunkt des gelben Öls, das zu einer glasigen Masse mit Kristallisationstendenz erstarrt, liegt bei 170° Badtemp. bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr. Ausb. etwa 50%, bezogen auf $TaCl_5$.

$C_9H_9Cl_2F_{12}O_3Ta$. Ber. C 16,76, H 1,41, Cl 11,0, Ta 28,0.
Gef. C 16,81, H 1,76, Cl 10,5, Ta 27,7.

$SbCl_5 \cdot ROH$. Ein molarer Teil $SbCl_5$ wurde mit 5 molaren Teilen ROH behandelt, 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann unter vermindertem Druck das überschüssige ROH destilliert. Der Rückstand wurde bei 12 Torr im Kölbchen mit angesetztem Zweikugelrohr destilliert. Bei 80° Badtemp. geht hiebei $SbCl_5 \cdot ROH$ über, das rasch zu einer kristallinen Masse erstarrt. Ausb. etwa 90%, bezogen auf $SbCl_5$. Die Chlorbestimmung erfolgte acidimetrisch, die Antimonbestimmung jodometrisch.

$C_3H_4Cl_5F_4OSb$. Ber. Cl 41,1, Sb 28,2. Gef. Cl 41,3, Sb 27,2.

Für die Unterstützung der Untersuchungen danken wir der General Motors Corporation, Detroit/Michigan, und für die Überlassung des Fluoralkohols Herrn Dr. *E. L. Muetterties*, E. I. du Pont, Experimental Station, Wilmington (Del.), USA.

Über die Einwirkung von tert. Butyl-hypochlorit auf Cyclopentadien

Von

R. Riemschneider und **R. Nehring**[1]

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

*(Eingegangen am 24. Dezember 1960)**

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Chlorierung von Cyclopentadien (I) mit alkal. Hypochloritlösungen[2, 3] prüften wir auch das Verhalten organischer Unterchlorigsäureester gegenüber I und I-Substitutionsprodukten. Als besonders geeignet erwies sich das verhältnismäßig stabile tert. Butyl-hypochlorit (II). Bei Vereinigung von I mit II findet eine Addition im Sinne von Gl. 1 statt und nicht die — in Analogie zur Umsetzung von I mit alkal. NaOCl-Lösung[3] — vielleicht zu erwartende Bildung von polychlorsubstituierten Cyclopentadienen. Führt man die Reaktion in Gegenwart von Alkoholen bzw. Carbonsäuren durch, so werden die entsprechenden Äther bzw. Ester gebildet (Gl. 2), von denen einige in der Tabelle zusammengestellt sind.

Die Umsetzung von I mit II kann als elektrophiler Angriff des Chlorions an eine polarisierte Doppelbindung von I gedeutet werden (Gl. 1). Infolge der relativ schwachen Acidität des tert. Butylalkohols und des bedeutend leichter beweglichen Wasserstoffs der verwendeten Alkohole bzw. Carbonsäuren geben diese reaktionsfähigen „Lösungsmittel" sofort ein Proton an das tert. Butylat-anion ab unter Bildung des tert. Butylalkohols und der betr. Chlorcyclopentenol-äther bzw. -ester (Gl. 2).

Verbindungen vom Typ III, die, wie Cyclopentenylchlorid, leicht zersetzlich sind, besitzen sehr bewegliches und damit leicht substituierbares Chlor; sie sind somit als Ausgangsstoffe für eine Reihe von Synthesen geeignet. Sogar in heterogener Reaktion wird durch Schütteln mit

---

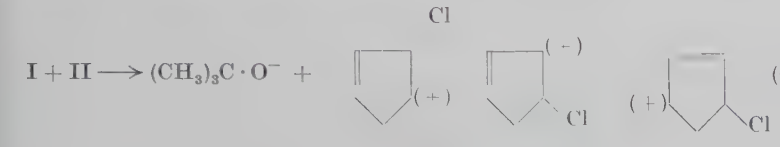
[1] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

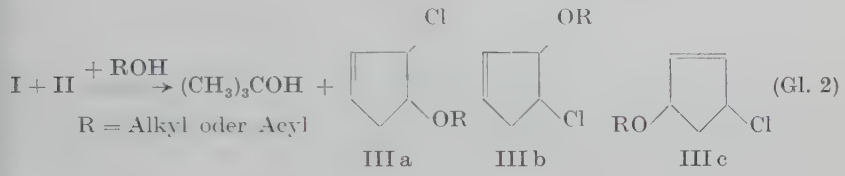
* Auf Wunsch der Autoren erscheint die Arbeit erst im Juniheft.

[2] *R. Riemschneider* und *R. Nehring*, Mh. Chem. **91**, 825 (1960).

[3] *R. Riemschneider*, Chim. e l'Ind. [Milano] **33**, 266 (1952); Mitt. Physiolog. Chem. Inst. Bln. R 11, Okt. 1947; Mh. Chem. **86**, 879 (1955).

$AgNO_3/HNO_3$ bei Raumtemperatur sofort AgCl gefällt. Diese Reaktion verläuft an den beschriebenen Körpern, von denen IIIa und IIIc das





Halogen in Allylstellung haben, sogar schneller als am Allylbromid. Die in Gl. 2 formulierten Isomerieverhältnisse werden in einer folgenden Mitteilung behandelt werden.

Tabelle 1. Einige der synthetisierten Cyclopentenderivate vom Typ III

III, R	Sdp. °C (mm)	n_D^{22}	% Cl Ber.	% Cl Gef.
CH_3—	59—63 (17)	1,4743	26,7	26,2
C_2H_5—	49—52 (7)	1,4680		[4]
C_3H_7—	57—60 (6)	1,4660		[4]
i-C_3H_7—	54—57 (8)	1,4655		[4]
tert.-C_4H_9—	76—79 (14)	1,4648		[4]
CH_3CO—	57—61 (2)	1,4706	22,1	22,1
C_2H_5CO—	70—73 (1,5)	1,4700	20,3	20,7
C_3H_7CO—	80—82 (1,5)	1,4676	18,8	19,3

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Bei starkem Rühren wird II[5] zu äquimolaren Mengen I, das mit der vierfachen Menge des betr. reaktionsfähigen Lösungsmittels verdünnt ist, in ca. 2 Stdn. getropft. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Die Temp. im Kolben darf 30° nicht überschreiten. Die farblos gebliebene Lösung wird nach der Zugabe von II noch 1 Stde. gerührt. Darauf wird in Wasser gegeben, zur besseren Trennbarkeit etwas CCl_4 hinzugefügt und die organische Phase mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen. Das Chlor in dem isolierten Produkt ist so leicht beweglich, daß nach einigem Schütteln mit Wasser die wäßrige Phase sofort wieder sauer reagiert. Es wurde über K_2CO_3 getrocknet und im Vak. über eine Kolonne destilliert. Die in der Tabelle angegebenen Siedepunkte bezeichnen die Hauptfraktionen des Isomerengemisches. Die Ausbeuten der Rohprodukte liegen zwischen 50—80%.

[4] Diese leicht zersetzlichen Substanzen wurden durch Derivate charakterisiert.

[5] *H. M. Teeter* und *E. W. Bell*, Org. Synth. Vol. **32**, 20.

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 9. Mitt.:

Der Einfluß geringer Na-Mengen auf den thermischen Abbau von Böhmit

Von

K. Torkar

unter Mitarbeit von **L. Bertsch**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1961)

Anknüpfend an die Untersuchungen an verunreinigten Bayeriten wurden Böhmite mit geringem, definierten Na-Gehalt hergestellt und untersucht. Zwei Herstellungsmethoden standen zur Verfügung:

1. Aus metallischem Al und NaOH wechselnder Konzentration im Autoklaven. 2. Aus mit Na^+ verunreinigtem Bayerit unter Wasser ebenfalls im Autoklaven. Die Entwässerungsvorgänge bei Böhmit erwiesen sich viel weniger von der Menge des eingebauten Na abhängig als dies bei Bayerit der Fall war.

Für Böhmit aus Al und Wasser wurde ferner gefunden, daß durch eingebautes Na die Gamma-Formen aktiviert werden, α-Al_2O_3 also mit zunehmendem Na-Gehalt früher auftritt. Bei Böhmit, der aus Bayerit hergestellt wurde, verzögert hingegen das Na die α-Al_2O_3-Bildung.

Über Langzeiterhitzungsversuche an Na-hältigen Bayerit- und Böhmit-Präparaten wird berichtet. Ein speziell für diesen Zweck angefertigter Ofen wird beschrieben.

Herstellung der Präparate

Die Umsetzung von metallischem Al und H_2O im Autoklaven verläuft nach

$$Al + 2\,H_2O \rightarrow AlO(OH) + 3/2\,H_2.$$

Für die Darstellung von Na-hältigen Böhmiten wurde wie bei der Herstellung von Reinstböhmiten vorgegangen.

10 g Al-Blech (99,996%) wurden mit 80 ml NaOH wechselnder Konzentration im Autoklaven zur Reaktion gebracht. Es wurde bei 300° und 87 Atm. Wasserdampfdruck gearbeitet. Die Reaktionszeit betrug 20 Stdn. Über das Verhältnis der vorgelegten zur eingebauten Na-Menge bei vier verschiedenen Präparaten gibt Tab. 1 Aufschluß.

Tabelle 1. Bei der Böhmitherstellung herrschende Verhältnisse und Ergebnisse der Alkalibestimmung.

Präparat Nr.	g Na_2O in der Vorlage (80 ml)	% Na_2O, bez. auf Al_2O_3 in der Vorlage	Na-Gehalt der Präp. in % Na_2O, bez. auf Al_2O_3
23 II	0,62	3,12	$7{,}9 \cdot 10^{-2}$
23 III	1,24	6,24	$7{,}7 \cdot 10^{-2}$
23 V	1,86	9,8	$13{,}4 \cdot 10^{-2}$
23 VI	2,48	13,1	$13{,}4 \cdot 10^{-2}$

Die Präparate wurden vor der Alkalibestimmung scharf an der Wasserstrahlpumpe gewaschen, bis die flammenphotometrische Untersuchung der letzten Waschwasseranteile negativ war. Die gewaschenen Pulver wurden über Phosphorpentoxyd getrocknet und in Polyäthylengefäßen aufbewahrt.

Aus Tab. 1 ist zu ersehen, daß Böhmit im Verhältnis zur vorgelegten Menge Na viel geringer einbaut als Bayerit (s. 8. Mitt.[1]). Ferner steigt der Na-Gehalt nicht stetig mit der Konzentration in der Vorlage, sondern in deutlich unterscheidbaren Stufen an.

Experimentelle Ergebnisse

1. Thermogravimetrie

Die Entwässerungskurven (Abb. 1) wurden bei einer Temperatursteigerung von 20° pro 12 Stdn. aufgenommen.

In Abb. 1 haben wir von den in Tab. 1 angeführten Böhmiten nur die Präparate 23 II und 23 V ausgewählt, also je eines mit niedrigerem und eines mit höherem Na-Gehalt.

Der Einfluß des Na erweist sich bei Böhmit als viel geringer als bei Bayerit und vor allem wirkt das Na in der entgegengesetzten Richtung. Während bei Hydrolysen-Bayerit eine Störung im Aufbau des Gitters hervorgerufen wurde (Aktivierung), welche sich in einem früheren Beginn der Wasserabgabe äußerte, wirkt das Na auf Böhmit stabilisierend. Dies äußert sich in einer Verzögerung der Wasserabgabe.

2. Röntgenographische Verfolgung des Böhmitabbaues

Entsprechend den Ergebnissen der Thermogravimetrie konnten wir bei analoger Temperatursteigerung auch hier eine geringe Stabilisierung des Böhmites durch Na feststellen.

[1] *K. Torkar* und *L. Bertsch*, Mh. Chem. **92**, 525 (1961).

Stärker beeinflußt das Na die Formen γ- und δ-Al_2O_3. Besonders fällt auf, daß sich bei den verunreinigten Produkten die Umwandlung γ → δ-Al_2O_3

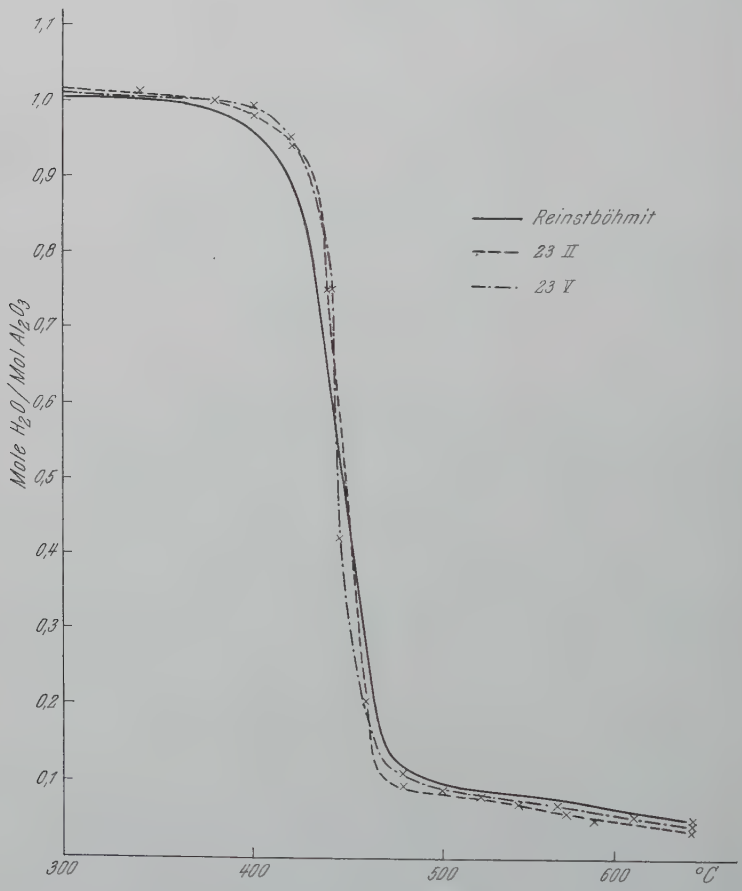


Abb. 1. Thermogravimetrische Abbaukurven von Na-hältigen Böhmiten (aus Al + H_2O)

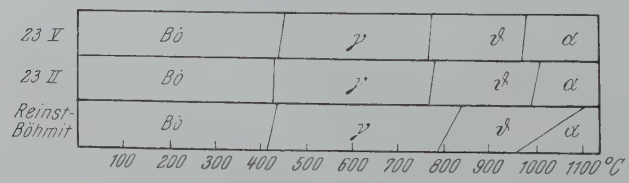


Abb. 2. Röntgenabbau von Na-hältigem Böhmit (aus Al + H_2O). Statt ϑ ist δ zu lesen

um 80° früher und innerhalb von 20° vollzieht, während beim Reinstprodukt γ- → δ-Al_2O_3-Gemische über einen Temperaturbereich von fast 100° beständig sind.

Die Aktivierung der Gamma-Formen äußert sich auch in einer Verkleinerung des δ-Gebietes und in einem früheren Auftreten von reinem α-Al_2O_3. Ebenso ist hier wesentlich, daß die Umwandlung δ- → α-Al_2O_3, die bei Reinstböhmit ein Temperaturgebiet von 140° beansprucht, sich bei den verunreinigten Pulvern innerhalb von 40 bis 60° vollzieht.

Alle diese Tatsachen lassen erkennen, daß im Gegensatz zu den bei Bayerit gefundenen Ergebnissen das Vorhandensein des Na das „Gamma-Gebiet" des abgebauten Böhmites aktiviert.

3. Vergleiche mit Böhmiten, welche unter geänderten Bedingungen hergestellt wurden

Um einen Einblick in die Art und Weise des Einflusses der Reaktionstemperatur einerseits und veränderter Ausgangssubstanzen andererseits zu bekommen, haben wir diese Faktoren bei der Böhmitdarstellung variiert.

A. Reaktionstemperatur

Bei diesem Versuch wurde die Reaktionstemp. von 300° auf 180° heruntergesetzt, dafür die Reaktionszeit mit 75 Stdn. gegenüber 20 Stdn. nahezu vervierfacht. Der Gesamtdruck betrug 20 At. Die Na-Vorlage bei diesem Präparat 23 IV war gleich wie bei 23 II, also 0,62 g Na_2O in 80 ml Wasser. Umgesetzt wurden ebenfalls 10 g Al-Blech. Die Na-Analyse des resultierenden Böhmites ergab $6{,}7 \cdot 10^{-2}$ % Na_2O, bezogen auf Al_2O_3.

B. Reaktionstemperatur und Ausgangsmaterial

H. Krischner[2] hatte für Reinstböhmit festgestellt, daß die Eigenschaften von aus Aluminium und Wasser hergestelltem Böhmit mit denen von Böhmit, welcher unter gleichen Reaktionsbedingungen aus Bayerit hergestellt wurde, absolut vergleichbar sind. Bei der Herstellung des Präparates 23 I A wurde ein Na-hältiger Bayerit umgesetzt. Dieser mußte ungewaschen zur Reaktion gelangen, da sonst die zur Verfügung stehende Menge Alkali zu gering gewesen wäre.

Es kamen zum Umsatz: 5 g Bayerit, ungewaschen, mit 7,2% Na_2O, davon eingebaut $26{,}8 \cdot 10^{-2}$%, beides bezogen auf Al_2O_3. Gesamtmenge des anwesenden Na_2O war also 0,36 g. Die Reaktion ging bei 220° und bei einem Druck von 25 At vor sich. Die Reaktionszeit war wieder 75 Stunden. Der Na-Gehalt des gewaschenen Präparates 23 I A war $2{,}8 \cdot 10^{-2}$% Na_2O.

Die thermogravimetrischen Abbaukurven (Abb. 3) lassen bei einem Vergleich mit Abb. 1 den Unterschied zwischen 23 II und 23 IV und damit den Einfluß der Reaktionstemp. erkennen. Trotz der viel längeren Reaktionszeit konnte sich der Böhmit 23 IV nicht so gut ausbilden wie 23 II, obwohl dieser unter demselben Na-Zusatz entstand.

Der Böhmit 23 I A aus Bayerit liegt in seinem Verhalten bei der Entwässerung zwischen den Präparaten 23 IV und 23 II. Vermutlich ist dies auf die höhere Reaktionstemp. zurückzuführen. Wir haben nämlich gesehen (Abb. 1), daß der Na-Gehalt der Produkte innerhalb

[2] *H. Krischner*, Dipl. Arb., Techn. Hochsch. Graz, 1957.

weiter Grenzen variieren kann, ohne daß eine allzu große Änderung der Entwässerungskurven erhalten wird.

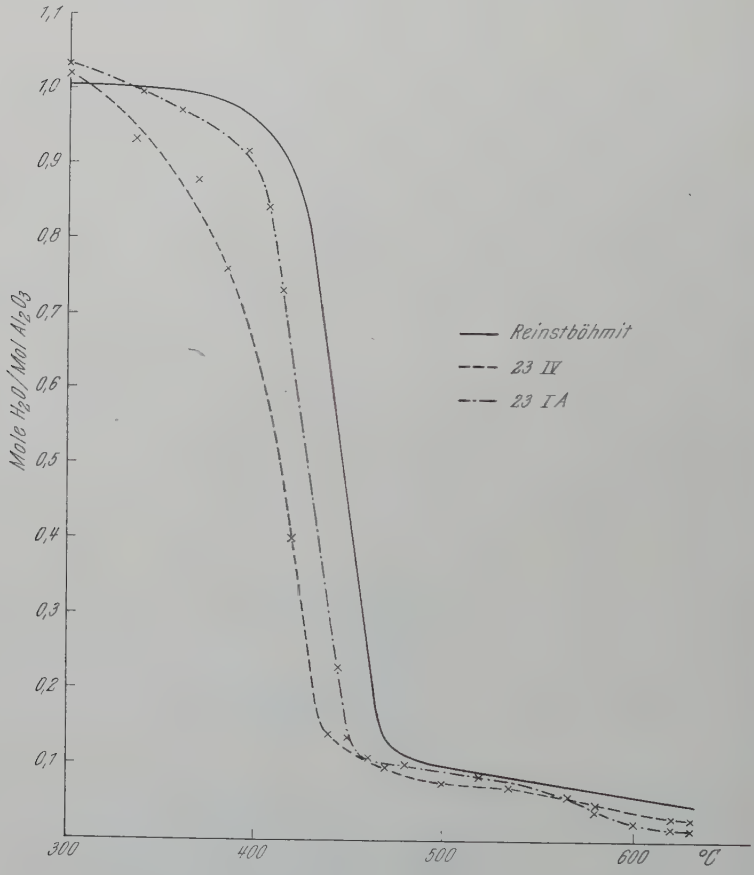


Abb. 3. Thermogravimetrische Abbaukurven von Na-hältigen Böhmiten (aus Bayerit)

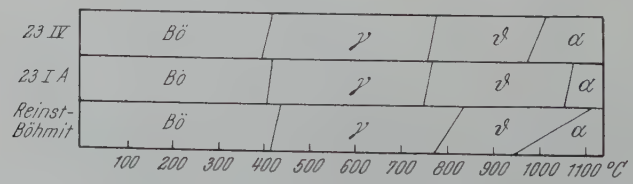


Abb. 4. Röntgenabbau von Na-hältigen Böhmit (aus Bayerit). Statt ϑ ist ϑ zu lesen

Das eigentliche interessante Ergebnis brachte erst die röntgenographische Verfolgung des Abbaues (Abb. 4). Bei 23 IV erfolgte die Zersetzung zu γ-Al_2O_3 früher, entsprechend der bedeutend schlechteren

Durchbildung des Präparates, doch sonst ergab sich das aus Abb. 2 gewohnte Bild, nämlich die Aktivierung der „Gamma-Formen".

Bei 23 I A fanden wir jedoch die aus den Untersuchungen über Bayerit bekannte Stabilisierung der „Gamma-Formen", also eine Verzögerung der Bildung von α-Al_2O_3. Es ist dies ein interessanter Einfluß der Vorgeschichte des Präparates, um so mehr, als bei Reinstböhmit irgendein Unterschied zwischen Präparaten aus Al und Wasser und denen aus Bayerit nicht festgestellt werden konnte.

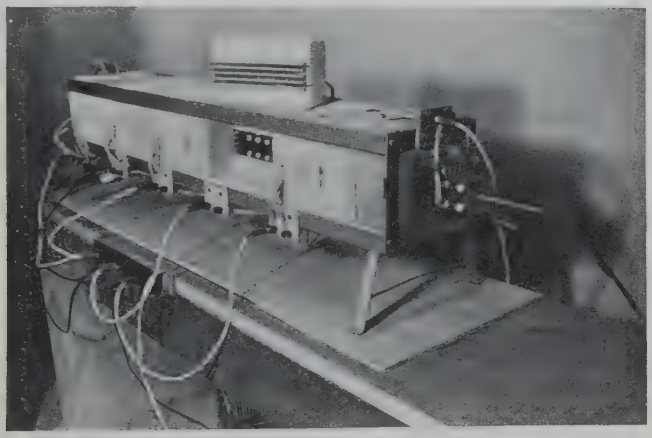


Abb. 5. Heizbank

Diese Ähnlichkeit des Verhaltens erstreckt sich aber nur insoferne auf Bayerit, als dieser durch Hydrolyse von Al-Äthylat hergestellt worden war. Elektrolytisch erzeugter Bayerit verhält sich bei Anwesenheit von Na wie Böhmit aus Al und Wasser im Autoklaven. Wir werden in einer zusammenfassenden Gegenüberstellung alle hier besprochenen Erscheinungen diskutieren.

Langzeiterhitzungsversuche mit Al-Oxyden und -Hydroxyden

Beim thermischen Abbau von Al-Hydroxyden und -Oxyden sind sowohl Aufheizrhythmus als auch Erhitzungsdauer für die Ausbildung der einzelnen Abbauformen von Bedeutung. Wir waren uns bewußt, daß die für unsere Untersuchungen gewählte Aufheizgeschwindigkeit von 20°/12 Stdn. in diesem Sinne ein Kompromiß darstellt, da dabei die einzelnen Abbauformen zwar zur völligen Ausbildung kamen, wir jedoch von den eigentlichen Umwandlungspunkten noch etwas entfernt waren. Es war daher unsere Absicht, in einer Versuchsreihe den eigentlichen Umwandlungspunkten möglichst nahe zu kommen. Zu diesem Zwecke

wurde ein Ofen mit annähernd linearem Temperaturabfall zwischen 1000° und 100° gebaut, in dem die Präparate über lange Zeiträume belassen wurden.

Die Heizbank

Dieser Ofen (die sog. Heizbank) bestand aus einem zunderfreien Stahlstab (FFB Antitherm der Firma Böhler & Co., Kapfenberg) von 1200:50:50 mm, der mit 80 Bohrungen versehen war, die paarweise übereinander angeordnet waren. Die Präparate wurden, in Sinterkorundröhrchen gefüllt, zu je 8 in eine Bohrung gelegt. Die Beheizung erfolgte elektrisch durch Heizelemente, die rund um den Stahlstab angeordnet waren. Diese Heizelemente aus Kanthal A (0,8 mm) waren in Keramikbettungen eingelassen und mit Leichtschamottesteinen isoliert. Der Temperaturabfall wurde durch vorgeschaltete Widerstände erreicht.

Experimentelle Ergebnisse

Die untersuchten Präparate sind in Tab. 2 angeführt.

Tabelle 2. Beschickung der Heizbank

	Nr. Präparat	Mole H_2O pro Mol Al_2O_3	% Na_2O in Al_2O_3
1	Reinstbayerit „Kegelfraktion"	3,044	0
2	Reinstbayerit „Feinanteil"	3,040	0
3	Bayerit 17 F	3,062	$17{,}1 \cdot 10^{-2}$
4	Bayerit (industriell)	3,11	$34{,}0 \cdot 10^{-2}$
5	Reinstböhmit aus Al	1,019	0
6	Böhmit 23 II	1,033	$7{,}9 \cdot 10^{-2}$
7	Böhmit 23 III	1,030	$7{,}7 \cdot 10^{-2}$
8	Böhmit (industriell)	2,37 (!)	—

Diese Präparate wurden nach folgendem Zeitschema untersucht:

Nach 2wöchiger Erhitzungsdauer (Index a)
Nach 8wöchiger Erhitzungsdauer (Index b)
Nach 1jähriger Erhitzungsdauer (Index c)

Die Indices beziehen sich auf die Bezeichnung in den Abb. 6 und 7. Die in den Diagrammen mit „N" bezeichnete Abbaureihe enthält zum Vergleich die Abbaufolge des jeweiligen Reinsthydroxydes bei Erhitzung nach dem 20°/12 Stdn.-Rhythmus. Die Umwandlungen wurden mit Hilfe von *Debye-Scherrer*-Aufnahmen verfolgt.

Bei Bayerit (Abb. 6) ist zu erkennen, daß der bei der Zersetzung des Hydroxydes neben η-Al_2O_3 entstehende Böhmit nicht beständig ist, wenn von Reinstprodukten ausgegangen wird. Allerdings tritt bei dem sehr feinteiligen Präparat 2 Böhmit auch nicht im Verlauf der normalen Er-

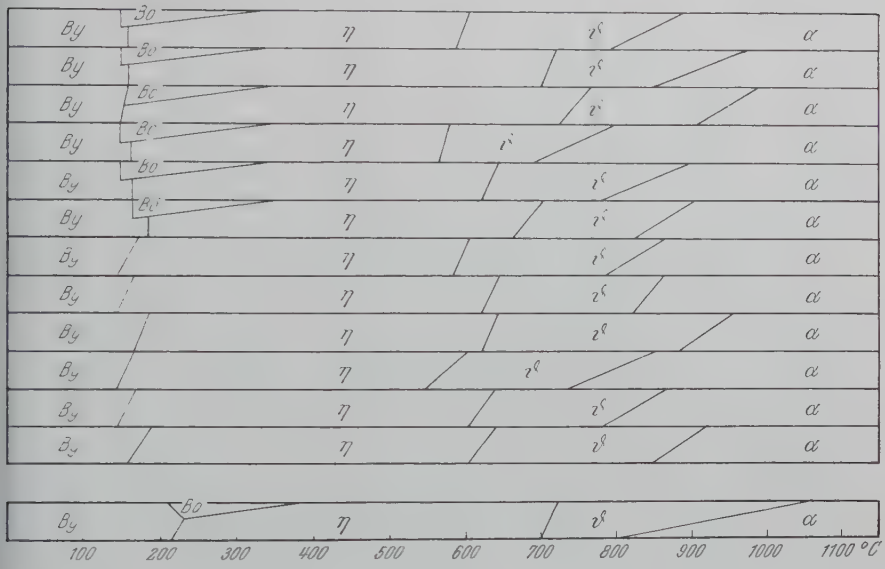


Abb. 6. Langzeiterhitzung von Bayerit

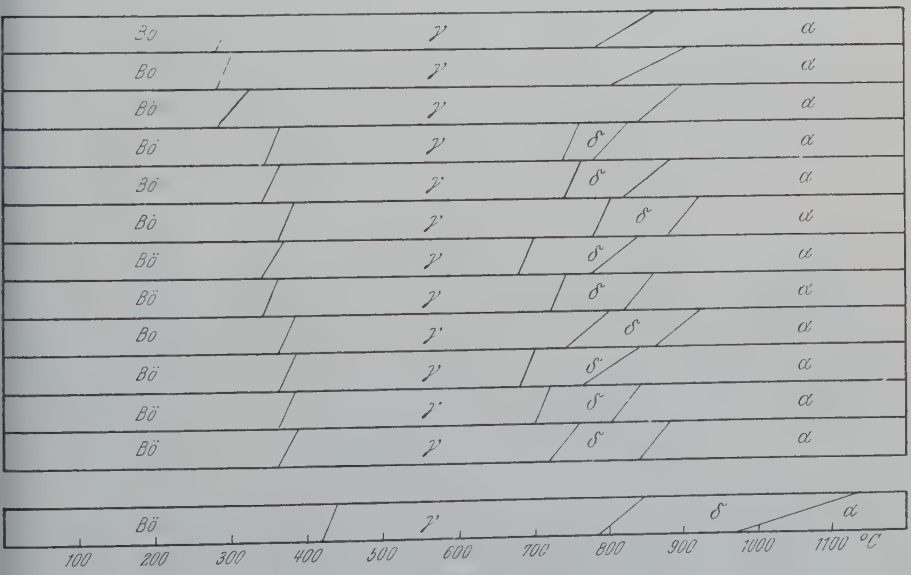


Abb. 7. Langzeiterhitzung von Böhmit

hitzungsreihe auf. In den Na-hältigen Proben bleibt Böhmit jedoch über die ganze Versuchsdauer erhalten. Es konnte, soweit dies durch Schätzung möglich ist, auch keine Verminderung des Böhmitanteiles festgestellt werden. Das „Gamma-Gebiet" der Reinstbayerite wird von der langen Erhitzungsdauer stärker beeinflußt als das der verunreinigten Präparate. Dies ist auf die stabilisierende Wirkung des Na zurückzuführen. Es fällt auch auf, daß bei den Serien „b" der verunreinigten Präparate das Umwandlungsgebiet ϑ- $\rightarrow$ α-Al_2O_3 am breitesten ist. Erst nach 1jähriger Erhitzung wird die Beständigkeit des ϑ-Al_2O_3 merklich beeinflußt. Bei den Reinstprodukten fehlt diese Erscheinung. Die Umwandlungspunkte verschieben sich ziemlich regelmäßig.

In der Reihe der Böhmite (Abb. 7) ist von diesen Unregelmäßigkeiten nichts zu bemerken. Die Umwandlungspunkte verschieben sich bei allen Präparaten gleichmäßig mit steigender Temperzeit nach tieferen Temperaturen. In Serie „c" des Präparates 7 konnte die Ausschaltung des δ-Al_2O_3 fast gelingen. Die Effekte sind bei den Böhmiten deshalb größer, weil die Anwesenheit des Na mit der Wirkung der Langzeiterhitzung parallel verläuft und nicht wie bei Bayerit das Na durch Stabilisierung des „Gamma-Gebietes" der Verschiebung der Umwandlungspunkte nach tieferen Temperaturen entgegenwirkt. Eine Sonderstellung nimmt der Industrieböhmit (Nr. 8) ein. Schlecht struktuierte Böhmite gehen über γ-Al_2O_3 ohne Ausbildung der δ-Form in das α-Al_2O_3 über. Es konnte selbst nach 1jähriger Temperzeit keine bessere Durchbildung der Abbauprodukte beobachtet werden.

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 10. Mitt.:

Der Einfluß der Hydrolysenbedingungen auf die Bildung von Al-Hydroxyden aus Al-Äthylat

Von

K. Torkar

unter Mitarbeit von **H. Egghart**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 26. Februar 1961)

Durch Variation der Reaktionsbedingungen bei der Al-Äthylat-Hydrolyse können die Eigenschaften der entstehenden Al-Hydroxyde weitgehend beeinflußt werden. Es wurde der Einfluß der Temperatur, der Alterungszeit, geringer Zusätze von H_2O_2, CO_2, verdünnter Säuren, wäßriger Lösungen von NH_3 und größerer C_2H_5OH-Gehalte sowie der Einfluß des p_H-Wertes und geringer Wasserdampfpartialdrucke auf die Al-Äthylat-Hydrolyse untersucht.

Einleitung

Bei den Versuchen, optimale Bedingungen für die Bildung von Reinstbayerit aus Al-Äthylat zu ermitteln, wurden die Hydrolysenbedingungen in bestimmten Grenzen variiert. Dabei zeigte es sich, daß verschiedene Eigenschaften des Hydrolysenproduktes durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen weitgehend vorausbestimmt werden können. Außerdem wurde festgestellt, daß geringe Zusätze von Fremdsubstanzen bei der Hydrolyse einen wesentlichen Einfluß auf die Ausbildung des Hydrolysenproduktes ausüben können.

Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, wurden Versuche durchgeführt, bei denen der Einfluß unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und geringer Fremdstoffzusätze auf die Hydrolyse von Al-Äthylat bestimmt wurde.

Der Einfluß der Temperatur und Alterungszeit auf die Hydrolyse von Al-Äthylat in reinem Wasser

Aus verschiedenen Erfahrungen war bekannt, daß bei der Hydrolyse von Al-Äthylat bei tiefen Temperaturen bevorzugt Bayerit, bei höheren Temperaturen bevorzugt Böhmit entsteht. Zur näheren Untersuchung wurde Al-Äthylat in Polyäthylengefäße, welche Wasser der entsprechenden Temperatur enthielten, eingebracht, mit Polyäthylenfolien verschlossen und monatelang bei der gewählten Temperatur belassen. Dabei zeigte sich vorerst, daß es ohne Belang ist, ob das Äthylat gepulvert oder flüssig tropfenweise eingebracht wird. Tab. 1 bringt die Ergebnisse dieser Versuchsreihen. Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß das zuerst immer entstehende amorphe Produkt nur bei 0° eine nennenswerte Lebensdauer hat. Der Böhmit, der in allen anderen Fällen daraus entsteht, zeigt sehr diffuse und intensitätsschwache Röntgeninterferenzen. Auffällig ist ferner, daß sich der Bayerit in der 0°-Reihe direkt aus dem amorphen Zustand formiert und daß aus dem bei 72° und 90° gebildeten Böhmit kein Bayerit mehr erhalten wurde. Diese Grenze der Bayeritbildung aus Böhmit läßt sich durch Zusatz von Bayerit- oder Hydrargillit-Impfkristallen etwas gegen höhere Temperaturen verschieben.

Tabelle 1. Temperaturabhängigkeit bei der Hydrolyse von Al-Äthylat

Temp.	2 Stdn.	12 Stdn.	5 Tage	20 Tage	40 Tage	80 Tage
0°	am	am	(By)	By	By	By
22°	Bö, [(By)] d	Bö, (By)	By, (Bö)	By, (Bö)	By	By
40°	Bö, [(By)] d	Bö, (By)	By, (Bö)	By, (Bö)	By	By
50°	Bö	Bö, [(By)]	Bö, (By)	By, (Bö)	By	By
60°	Bö	Bö, [(By)]	Bö, (By)	By, (Bö)	By	By
72°	Bö	Bö	Bö,	Bö	Bö	Bö
90°	Bö	Bö	Bö	Bö	Bö	Bö

Die Alterungsreihe amorph → Böhmit → Bayerit ist ein Übergang in die jeweils stabilere Form und entspricht der *Ostwald*schen Stufenregel. Bei tiefen Temperaturen bilden sich feinteilige, aktive Produkte mit fehlerhafter, großer Oberfläche, die der Ausbildung einer neuen Kristallart mehr Möglichkeiten bieten als gut durchkristallisiertes Material. Der bei 0° intermediär entstehende Böhmit ist nach unserer Meinung so aktiv, daß er röntgenographisch nicht erfaßt werden kann und man daher direkt Bayerit nachweist. Bei Temperaturen oberhalb von 60° ist die Aktivität des Böhmites so gering, daß keine Bayeritbildung mehr festzustellen war.

Hydrolyse von Al-Äthylat bei Anwesenheit verschiedener Fremdstoffe

Die Hydrolyse bei Anwesenheit von H_2O_2

Das amorphe Produkt der Al-Äthylathydrolyse altert in reinem Wasser ziemlich schnell zu Böhmit und Bayerit. Zusätze von H_2O_2 verzögern die Alterung beträchtlich. Bei einem Zusatz von über 6% H_2O_2 fanden wir überhaupt kein kristallisiertes Alterungsprodukt mehr. Im folgenden Abschnitt wird die Hydrolyse bei Gegenwart von H_2O_2 nach verschiedenen Richtungen untersucht.

Tabelle 2. Hydrolyse von Al-Äthylat in H_2O_2 (22°)

% H_2O_2	2 Stdn.	12 Stdn.	5 Tage	20 Tage	60 Tage
0	Bö [(By)] d	Bö, (By)	By, (Bö)	By, (Bö)	By
3	am	am	am, (Bö)	am, (Bö)	am, (Bö)
6	am	am	am	am	am
10—30	am	am	am	am	am

Der amorphe Zustand dieser Produkte war zum Teil so stabil, daß erst bei Rotglut eine nachweisbare Kristallisation begann. Um den Stabilitätsbereich dieser amorphen Körper genauer zu studieren, wurden Erhitzungsreihen an Produkten vorgenommen, die durch Hydrolyse in H_2O_2 steigender Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen hergestellt worden waren. Die Präparate wurden innerhalb einer Stunde von Zimmertemp. auf 400° erhitzt, 1 Stde. auf dieser Temp. gehalten und dann bei stufenweiser Steigerung um 50°/Stde. auf 1100° gebracht.

Abhängigkeit von der H_2O_2-Konzentration

Gepulvertes Al-Äthylat wurde bei 22° in H_2O_2 hydrolysiert und 2 Stdn. in demselben belassen. Hierauf wurde abgenutscht und über P_2O_5 im Vak. getrocknet. Tab. 3 zeigt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Tab. 2, daß die den amorphen Zustand stabilisierende Wirkung bei 6% H_2O_2 in voller Stärke eintritt. Ab 6% H_2O_2 findet ein direkter Übergang von η-Al_2O_3 in α-Al_2O_3 statt, wie es für schlecht strukturierte Hydroxyde auch schon früher angegeben wurde (7. Mitt.[1]). Den normalen Übergang η- → ϑ- → α-Al_2O_3 fanden wir bei den Präparaten bis zu 3% H_2O_2.

[1] *K. Torkar, H. Egghart, H. Krischner* und *H. Worel*, Mh. Chem. **92**, 512 (1961).

Tabelle 3. Erhitzungsreihe von Al-Hydroxyden, deren amorpher Zustand durch H_2O_2 stabilisiert ist

Temp. °C	0 %	3 %	6 %	30 %
400	(eta)	(eta)	am	am
450	(eta)	(eta)	am	am (1,40)
500	(eta)	(eta)	am (1,40)	am (eta)
550	eta	(eta)	am (eta)	am (eta)
600	eta	eta	am (eta)	am (eta)
650	eta	eta	am (eta)	am (eta)
700	eta	eta	am (eta)	am (eta)
750	eta	eta	eta	eta
800	eta	eta	eta	eta
850	eta	eta	eta	eta
900	eta	eta	eta	eta
950	eta (theta)	eta (theta)	eta	eta
1000	(theta)	(theta)	eta	eta
1050	(theta) alpha	(theta) alpha	eta, alpha	eta, alpha
1100	alpha	alpha	alpha	alpha

Einfluß der Alterungszeit

Gepulvertes Al-Äthylat wurde in 30proz. H_2O_2 hydrolysiert und einer 5täg. Alterung bei 22° überlassen. Getrocknet wurde wie oben angegeben. Tab. 4 zeigt die Abbaufolge dieses Produktes und zum Vergleich die Abbaufolge des Produktes nach 2stdg. Alterung.

Tabelle 4

Temp. °C	2 Stdn.	5 Tage
400	am	am
450	am (1,40)	am (1,40)
500	am (eta)	am (eta)
600	am (eta)	am (eta)
650	am (eta)	eta
700	am (eta)	eta
750	eta	eta
1000	eta	eta
1050	eta, alpha	(theta) alpha
1100	alpha	alpha

Die Alterung unter H_2O_2 geht, wie aus Tab. 4 zu ersehen ist, sehr langsam vor sich, ist jedoch innerhalb des betrachteten Zeitraumes schon bemerkbar. Es konnte sich die ϑ-Form bereits ausbilden und es traten somit alle Abbauformen des Bayerits auf. Verglichen mit der Alterung unter reinem Wasser sind die Veränderungen des 5 Tage gealterten Präparates gegenüber dem schon nach 2 Stdn. getrockneten äußerst geringfügig.

Einfluß der Temperatur bei Hydrolyse und Alterung

Gepulvertes Al-Äthylat wurde in 3proz. und 30proz. H_2O_2 bei 0° hydrolysiert und nach einer 2stdg. Alterungszeit bei dieser Temp. getrocknet, wie oben beschrieben. Tab. 5 und 6 stellen die Ergebnisse der Erhitzungsreihen dar und zum Vergleich die bei 22° hergestellten Produkte.

Tabelle 5. Abbaufolgen der aus 30proz. H_2O_2 erhaltenen Hydrolysenprodukte

Temp. °C	22° C	0° C
400	am	am
450	am (1,40)	am
500	am (eta)	am
650	am (eta)	am
700	am (eta)	am (eta)
750	eta	eta
1000	eta	eta
1050	eta, alpha	eta, alpha
1100	alpha	alpha

Tabelle 6. Hydrolysenprodukt aus 3proz. H_2O_2

Temp. °C	22° C	0° C
400	(eta)	am
550	(eta)	am
600	eta	am
650	eta	am (1,40)
700	eta	eta
900	eta	eta
950	eta (theta)	eta
1000	(theta)	eta
1050	(theta) alpha	eta, alpha
1100	alpha	alpha

Es ergibt sich also, daß die Temperatur bei der Hydrolyse der wesentlichste Faktor für die Stabilität der amorphen Hydrolysenprodukte ist. Eine weitere Versuchsreihe ergab, daß es nur von ganz geringer Bedeutung ist, in welcher Form das Al-Äthylat zur Reaktion gebracht wird. Es wurden dazu die bisher angeführten Versuche wiederholt, doch wurde dabei das Äthylat nicht gepulvert, sondern tropfenweise als Schmelze zur Reaktion gebracht. Auf diese Art kann der amorphe Zustand um weitere 50° stabilisiert werden, sonst ergeben sich in den Abbaufolgen keine Unterschiede.

Es läßt sich also zusammenfassend sagen, daß die Stabilität der amorphen Produkte einer Al-Äthylathydrolyse in H_2O_2 am größten ist, wenn:

1. in 6proz. oder höherprozentigem H_2O_2 hydrolysiert wird,
2. bei tiefer Temperatur hydrolysiert wird,
3. die Verweilzeit unter dem hydrolysierenden Medium kurz ist,
4. das Al-Äthylat im flüssigen Zustand zur Reaktion gebracht wird.

Hydrolyse von Al-Äthylat in Wasser, das mit CO_2 gesättigt ist

Bei der Elektrolyse von Reinstaluminium in Wasser, das mit CO_2 gesättigt war, erhielt *O. Bergmann*[2] amorphe Hydroxyde, deren amorpher Zustand sich durch große Beständigkeit auszeichnete. In der folgenden Versuchsreihe wurde die Anwendung des CO_2 auch auf die Hydrolyse des Al-Äthylats ausgedehnt. Es ergab sich, daß das CO_2 auch bei der Hydrolyse den amorphen Zustand stabilisiert, allerdings nicht ganz in diesem Umfange wie bei den H_2O_2-Reihen.

Al-Äthylat wurde in mit CO_2 gesättigtes Wasser eingebracht und während der gesamten Alterungszeit CO_2 durchgeleitet. Die Temperatur wurde auf 22° gehalten. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7

22°	2 Stdn.	12 Stdn.	5 Tage	20 Tage
H_2O	Bö, [(By)] d	Bö, (By)	By, (Bö)	By, (Bö)
H_2O/CO_2	am	am	am	am

Eine Alterung des Geles über Böhmit zu Bayerit konnte also überhaupt nicht festgestellt werden. An den amorphen Hydroxyden wurden, wie schon bei der H_2O_2-Reihe beschrieben, Erhitzungsreihen vorgenommen.

Abhängigkeit von der Alterungszeit

In der nachstehenden Tab. 8 sind die Ergebnisse der Erhitzungsreihen an einem 2 Stdn. und an einem 5 Tage gealterten Präparate zusammengefaßt. Herstellung und Alterung der Produkte wie oben beschrieben.

Man erkennt, daß im betrachteten Zeitintervall keine merkliche Alterung stattgefunden hat. Die Abbaufolgen der beiden Produkte unterscheiden sich nicht. *Kohlschütter*[3] nimmt als Ursache der Verzögerung der Alterung eine chemisch beeinflußte Adsorption des CO_2 an das Hy-

[2] *O. Bergmann*, Dissertat. Techn. Hochsch. Graz 1957.
[3] *V. Kohlschütter*, Helv. Chim. Acta **14**, 14 (1931).

Tabelle 8. Erhitzungsreihe von amorphen Hydroxyden (dargestellt durch Hydrolyse in mit CO_2 gesättigtem Wasser)

Temp. °C	2 Stdn.	5 Tage
400	am	am
450	am	am
500	am (1,40)	am (1,40)
550	am (eta)	am (eta)
650	am (eta)	am (eta)
700	(eta)	(eta)
750	eta	eta
1000	eta	eta
1050	eta, alpha	eta, alpha
1100	alpha	alpha

droxydgel an. *O. Bergmann*[2] konnte feststellen, daß das CO_2 erst bei 750 bis 800° aus den Hydroxyden ausgetrieben wird.

Einfluß der Temperatur

Destilliertes Wasser wurde einerseits bei 22° und andererseits bei 0° mit CO_2 gesättigt, Al-Äthylat darin hydrolysiert und unter ständigem Einleiten von CO_2 2 Stdn. bei den angegebenen Temperaturen altern gelassen.

Tabelle 9. Temperaturabhängigkeit der Abbaufolgen von durch CO_2 stabilisierten amorphen Hydroxyden

Temp. °C	22°	0°
400	am	am (1,40)
450	am	am (eta)
500	am (1,40)	am (eta)
550	am (eta)	am (eta)
650	am (eta)	am (eta)
700	(eta)	(eta)
750	eta	eta
1000	eta	eta
1050	eta, alpha	eta, alpha
1100	alpha	alpha

Es ist zu erkennen, daß bei der Al-Äthylathydrolyse in CO_2-hältigem Wasser die Temperatur innerhalb des hier untersuchten Temperaturbereiches keinen wesentlichen Einfluß ausübt (η-Al_2O_3 entsteht in beiden Fällen gleichzeitig). Dies dürfte damit zusammenhängen, daß sich die Menge des adsorbierten CO_2 im Bereich von 0 bis 30° nicht ändert, wie *O. Bergmann*[2] feststellen konnte.

Hydrolyse von Al-Äthylat in verdünnten Säuren

Da sowohl das CO_2 als auch das H_2O_2 schwache Säuren sind, war es von Interesse zu untersuchen, ob das Anion oder das Wasserstoffion, oder beide zusammen die Kristallisation der Al-Hydroxyde hemmen.

Bei der Hydrolyse in verd. Säuren war zu berücksichtigen, daß während der Hydrolyse und in den ersten Stunden der Alterung die Acidität ständig abnimmt. Betrug der End-p_H-Wert bei einer Hydrolyse in verd. HCl 6, so ging die Alterung ähnlich schnell wie in reinem Wasser vor sich. Bei einem kleineren End-p_H-Wert war die Alterung stets verzögert, wie aus Tab. 10 zu ersehen ist.

Tabelle 10. Hydrolyse in verd. Säuren (End-p_H 4—5, Temp. 22°)

	2 Stdn.	12 Stdn.	5 Tage	20 Tage
H_2O rein	Bö, [(By)] d	Bö, (By)	By, (Bö)	By, (Bö)
HCl	am	am	am	am
HNO_3	am	am	am	am
H_3PO_4	am	am	am	am

Demnach scheint es, als würde H_2O_2 und CO_2 schon als solches die die Alterung hemmende Wirkung ausüben, da beide Verbindungen nicht imstande sind, einen p_H-Wert von 4 bis 5 einzustellen. Die Acidität wirkt also nur zusätzlich in dieser Richtung. In einer Erhitzungsreihe (Tab. 11) haben wir die Stabilität der amorphen Körper aus dieser Versuchsreihe überprüft. Die Herstellung der Präparate erfolgte wie oben beschrieben.

Auch in diesem Falle erweist sich der amorphe Zustand bemerkenswert stabil, doch wirken die verschiedenen Säuren nicht gleichartig. Die in der „HCl"-Reihe zusätzlich auftretende Linie ($d = 2{,}11$ Å) ist nur schwach, dagegen ist dieselbe Linie in der „HNO_3"-Reihe zwischen 400 und 700° gleich stark wie die Linie bei $d = 1{,}40$ Å. Die Anwesenheit von H_3PO_4 bei der Hydrolyse bewirkt, daß sich bei den Abbauprodukten ein intensiver Schein (Halo) auf den Debyeogrammen zeigt, dessen Intensitätsmaximum bei $d = 4{,}22$ Å liegt. Bei hohen Temperaturen wird daraus eine breite, sehr intensive Linie, welche sich bei 1200° in eine Doppellinie entsprechend $d = 4{,}13$ und $d = 4{,}39$ Å aufspaltet. Ferner ist in der H_3PO_4-Reihe bemerkenswert, daß sie die stärkste kristallisationshemmende Wirkung hat und sich das η-Al_2O_3 bis 1200° erhält. α-Al_2O_3 beginnt erst ab 1100° zu entstehen.

Einfluß der Temperatur

Die Hydrolyse in verd. HCl wurde, wie oben beschrieben, nur bei 0° durchgeführt und die Erhitzungsreihe des Produktes mit der des bei 22° hergestellten Hydroxydes verglichen.

Tabelle 11. Die Wirkung verschiedener Säuren auf die Abbaufolgen amorpher Al-Hydroxyde

Temp. °C	HCl	HNO_3	H_3PO_4
400	am [eta + (2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am
450	am [eta + (2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am
500	am [eta + (2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am
550	am [eta + (2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am (eta) + Halo bei 4,20
600	[eta, (2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am (eta) + Halo bei 4,20
650	[eta, (2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am (eta) + Halo bei 4,20
700	eta, [(2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am (eta) + Halo bei 4,20
750	eta, [(2,11)]	eta, 2,11	(eta) + Halo bei 4,20
800	eta, [(2,11)]	eta, 2,11	(eta) + Halo bei 4,20
850	eta, [(2,11)]	eta, 2,11	(eta) + Halo bei 4,20
900	eta, [(2,11)]	eta, (2,11)	eta + Halo bei 4,20
950	eta, [(2,11)]	eta, (2,11)	eta + starke Linie bei 4,22
1000	eta, [(2,11)]	eta, (2,11)	eta + starke Linie bei 4,22
1050	eta, [2,11), alpha	eta, (2,11), alpha	eta + starke Linie bei 4,22
1100	alpha	alpha	eta, alpha, *4,22*
1150	alpha	alpha	alpha, eta, *4,22*
1200	alpha	alpha	alpha, eta, *4,13 + 4,39*

Tabelle 12. Abhängigkeit der Temperatur bei der Herstellung amorpher Hydroxyde durch Säurezusatz auf ihre Abbaufolgen

Temp. °C	22°	0°
400	am [eta, (2,11)]	am
550	am [eta, (2,11)]	am
600	[eta, (2, 11)]	am (1,40)
650	[eta, (2,11)]	am (1,40)
700	eta, [(2,11)]	am (eta)
750	eta, [(2,11)]	eta
800	eta, [(2,11)]	eta, [(2,11)]
1000	eta, [(2,11)]	eta, [(2,11)]
1050	eta, [(2,11)], alpha	eta, (2,11), alpha
1100	alpha	alpha

In diesem Falle hat die Temperatur bei der Hydrolyse und bei der Alterung einen großen Einfluß auf die späteren Abbauprodukte bzw. auf die Stabilität des amorphen Zustandes.

Einfluß des p_H-Wertes auf die Hydrolyse von Al-Äthylat

Die Alterung zum Al-Trihydroxyd geht um so schneller vor sich, je größer der p_H-Wert des hydrolysierenden Mediums ist. Die in Tab. 13 angeführten Versuche wurden bei 22° durchgeführt.

Tabelle 13. Einfluß des p_H-Wertes auf die Hydrolyse

	$p_H = 4{,}5$	$p_H = 7$	$p_H = 9{,}5$	$p_H = 14$
2 Stdn.	am	Bö [(By)] d	Bö [(By)] d	By
12 Stdn.	am	Bö [(By)	By, Bö	By
5 Tage	am	By (Bö)	By	By
20 Tage	am	By (Bö)	By	By
40 Tage	am	By	By	By

Da sowohl HCl als auch HNO_3 und H_3PO_4 die Alterung hemmen, kann man annehmen, daß dieser Einfluß dem Wasserstoffion zuzuschreiben ist. Die Beschleunigung bei höherem p_H könnte hier aber auch durch das gleichzeitig anwesende Na-Ion bedingt sein.

Hydrolyse in wässerigem Ammoniak

Wird Al-Äthylat in konz. wäßr. NH_3 bei Zimmertemp. hydrolysiert, so bildet sich ein Stoff, dessen Debyeogramm zwar den innersten Doppelring der Al-Trihydroxyde zeigt, der aber sonst weder dem Bayerit noch dem Hydrargillit zugeordnet werden kann. Tab. 14 gibt die Netzebenenabstände und die geschätzten relativen Intensitäten dieses Körpers wieder. Diese Form ist nicht das Produkt einer langen Alterungszeit, sondern ist schon nach kurzer Zeit vorhanden und verändert sich auch innerhalb einer 6monat. Alterung unter wäßrigem NH_3 nicht.

Wird die Hydrolyse bei 40° durchgeführt, so bildet sich neben dem erwähnten Produkt auch Böhmit, der sich zu Bayerit bewässern läßt.

Tabelle 14. Hydrolysenprodukt aus wässerigem Ammoniak

d (Å)	Intensität	d (Å)	Intensität
4,81	100	1,90	10
4,30	60	1,80	10
2,49	10	1,72	10
2,39	10	1,65	10
2,30	10	1,56	10
2,22	10	1,45	40
2,01	10	1,21	10 (breit)

Wir haben auch untersucht, ob bei der hier besprochenen Hydrolyse in Ammoniak die Reaktion durch Keime einer Kristallart in eine bestimmte Richtung gelenkt werden kann. Dazu haben wir einer Hydrolyse in NH_3 röntgenographisch nicht nachweisbare Mengen Hydrargillit beigegeben und diese Mischung mehrere Tage durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten. Das Ergebnis war Bayerit, der allerdings nicht gut durchkristallisiert war.

Es kann also ausgesagt werden, daß auch unter Ammoniak, und wahrscheinlich unter dem Einfluß der OH-Ionen verhältnismäßig schnell, eine den bekannten Al-Trihydroxyden verwandte Form entsteht, ohne daß dabei bei Zimmertemp. als Zwischenstufe Böhmit gebildet wird, doch verhindert der Ammoniak die Ausbildung von Bayerit oder Hydrargillit. Erst durch Impfung (in unserem Falle mit Hydrargillit) entsteht Bayerit. Dies ist darüber hinaus ein weiterer Anhaltspunkt dafür, daß in alkalifreiem Medium bevorzugt Bayerit gebildet wird.

Hydrolyse von Al-Äthylat in verd. Äthylalkohol

Bei einer Hydrolyse von Al-Äthylat in 30proz. Äthanol bei 0° zeigte sich, daß im Verhältnis zur Hydrolyse in reinem Wasser eine bedeutende Verringerung der Alterungsgeschwindigkeit auftritt. Damit wird gleichzeitig die Böhmitbildung begünstigt. Die in Tab. 15 einander gegenübergestellten Alterungsreihen lassen dies deutlich erkennen.

Tabelle 15. Alterung in Wasser und Äthanol bei 0°

	2 Stdn.	12 Stdn.	5 Tage	20 Tage	40 Tage	80 Tage
H_2O rein	am	am	am (By)	By	By	By
C_2H_5OH (30proz.)	am	am	am	am	Bö [(By)]	Bö (By)

Es wurde ferner durch Eintropfen von flüssigem Al-Äthylat in absol. Äthylalkohol eine alkohol. Al-Äthylatlösung hergestellt. Dieser wurde während 5 Tagen sukzessive in kleinen Mengen Wasser zugesetzt und auf diese Weise eine Hydrolyse bei ständigem Wasserunterschuß im alkohol. Medium durchgeführt. Der dabei entstehende Stoff zeigt eine Röntgendiagramm mit wenigen, sehr unterschiedlich breiten Linien, die in Tab. 16 zusammengestellt sind.

Tabelle 16

d (Å)	Intensität	d (Å)	Intensität
9,80	100	1,83	60
3,20 (sehr breit)	100	1,43	40
2,53	?	1,31 (diff.)	5
2,03	5	1,13	20

B. Imelik[4] gelangte bei der Fällung von $Al(NO_3)_3$ mit NH_3 und nachträglichem Auswaschen mit Methanol unter Einhaltung bestimmter Be-

[4] *B. Imelik, M. V. Mathieu, M. Prettre* und *S. Teichner*, J. Chim. Phys. **51**, 651 (1954).

dingungen zu einem Produkt, das mit dem in Tab. 16 angegebenen identisch scheint. Bemerkenswert erscheint die von diesen Autoren angegebene spezif. Oberfläche von 600 m^2/g.

Bei einer stufenweise Temperaturerhöhung von 50°/Stde. wurden aus den oben angeführten Präparat folgende Abbauprodukte erhalten:

Tabelle 17

°C	Röntgenauswertung
400	am + 1,42 + (1,83) + [(3,20 diff.)]
450	am + 1,42 + (1,83)
500	am + 1,42
550	(eta)
650	(eta)
700	eta
1000	eta
1050	eta + alpha
1100	alpha

Der direkte Übergang von η-Al_2O_3 zu α-Al_2O_3 ist typisch für schlecht kristallisierte Hydroxyde.

Hydrolyse von Al-Äthylat durch Wasserdampf geringen Partialdruckes

Hydrolysiert gepulvertes Al-Äthylat bei Zimmertemp. an der Luft (22°, 40—60% relat. Luftfeuchtigkeit), so entsteht infolge des geringen H_2O-Partialdruckes kein kristallisiertes Al-Hydroxyd, sondern ein amorphes Produkt. Auch nach einer Alterungszeit von einem Jahr (an der Luft) bleibt dieser amorphe Zustand erhalten. Tab. 18 gibt die Verhältnisse beim thermischen Abbau wieder.

Tabelle 18. Abbaufolge eines an der Luft hydrolysierten Produktes

°C	Röntgenauswertung	°C	Röntgenauswertung
400	am + (1,40)	700	(eta)
450	am + (1,40)	750	eta
500	am + (eta)	1000	eta + theta
600	am + (eta)	1050	theta + alpha
650	(eta)	1100	alpha

Ein Wasserdampfdruck von 20 Torr, der sich in einem Exsikkator über Wasser bei 22° einstellt, reicht dagegen aus, um neben amorphen

Hydrolysenprodukten auch Bayerit entstehen zu lassen, dessen stärkere Linien nach zwei Tagen sichtbar werden.

Es wurde schließlich noch der Versuch unternommen, Al-Äthylatdampf an der Luft zu verbrennen. Zu diesem Zweck wurde Al-Äthylat in einem Rohr verdampft und der durch eine kleine Öffnung ausströmende Dampf verbrannt. Die Verbrennungsprodukte wurden aufgefangen und einer Erhitzungsreihe unterworfen. Die Ergebnisse dieser Erhitzungsreihe enthält Tab. 19.

Tabelle 19. Erhitzungsreihe eines amorphen Produktes, erhalten durch Verbrennung von Al-Äthylatdampf an der Luft

°C	Röntgenauswertung	°C	Röntgenauswertung
400	am	700	eta
500	am	1000	eta
600	am + (1,40)	1050	eta + alpha
650	am + (eta)	1100	alpha

Zeichenerklärung zu den Tabellen

am = amorph
By = Bayerit
Bö = Böhmit
() = wenig kristallisierte Substanz
[()] = sehr wenig kristallisierte Substanz
[(By)] d = diffuse Schwärzung an der Stelle, wo später die starke Doppellinie der Al-Trihydroxyde auftritt
4,22 = eine starke Linie im Röntgendiagramm entsprechend $d = 4{,}22$ Å
2,11 = eine Linie entsprechend $d = 2{,}11$ Å
(1,40) = eine schwache Linie entsprechend $d = 1{,}40$ Å

Über den thermischen Abbau einiger Chlorid-di-borhydride von Seltenen Erden

Von

K. Rossmanith

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. März 1961)

Beim thermischen Abbau der Chlorid-di-borhydride von Samarium, Gadolinium, Terbium und Yttrium wurde von etwa 120° C an Solvattetrahydrofuran abgegeben. Zwischen 170 und 190° C erfolgte bei Gadolinium und Terbium unter Wasserstoffabgabe Umwandlung zu orangeroten, sehr wasserempfindlichen Verbindungen der Zusammensetzung $MeCl(B_2H_6)$, bei der Samariumverbindung trat offenbar unvollständige Reduktion zu $Sm_2Cl_2(B_2H_6)$ ein. Die Natur der neu hergestellten Verbindungen wird diskutiert.

In zwei früheren Arbeiten[1,2] ist über die Darstellung von Chlorid-di-boranaten einer Anzahl Seltener Erdmetalle von der allgemeinen Formel $MeCl(BH_4)_2$ berichtet worden. Bei der näheren Untersuchung dieser Verbindungen erschien ihr Verhalten beim Erhitzen wichtig für die Frage, ob diese Stoffe noch Diäthyläther oder Tetrahydrofuran (THF) als Solvatmoleküle enthalten; ein weiterer Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die thermische Stabilität der lösungsmittelfreien Verbindungen zu prüfen und ihren eventuellen Schmelzpunkt festzustellen.

Die verwendete Hochvakuumapparatur gestattete während des Erhitzens der Substanz das Abpumpen gemessener Gasmengen und das Abfangen eventuell gebildeter Flüssigkeiten; hernach konnte in demselben Gefäß die Bestimmung des in der Substanz zurückgebliebenen aktiven Wasserstoffs durch Aufkondensieren von Wasser durchgeführt werden.

Zum Studium der Reaktion waren besonders reine Präparate erforderlich; die Darstellungen wurden so sorgfältig wie möglich durchgeführt, wobei es

---

[1] *A. Brukl* und *K. Rossmanith*, Mh. Chem. **90**, 481 (1959).

[2] *K. Rossmanith* und *E. Muckenhuber*, Mh. Chem. **92**, 600 (1961).

gelang, sowohl die Reinheit der Produkte als auch die Ausbeuten beträchtlich zu verbessern.

Die ersten Versuche mit der neuen Apparatur zeigten, daß bei der Gadolinium- und Terbiumverbindung etwa ab 120° C eine Flüssigkeit weggeht, die durch ihren Dampfdruck als THF identifiziert werden konnte (dies wurde später auch für Samarium- und Yttriumchlorid-di-borhydrid gezeigt). Die Substanzen erlitten hierbei keine sichtbaren Veränderungen.

Ab etwa 170° C erfolgte eine deutliche Reaktion unter Braunfärbung, wobei ein Gas abgegeben wurde, das nach seinem Verhalten gegen Wasser und nach der Gesamtbilanz hauptsächlich aus Wasserstoff bestand. Wurde die Badtemperatur langsam gesteigert und trug man die alle 10 Min. abgepumpten Gasmengen gegen die Temperatur auf, so ergab sich während der Verfärbung der Substanz ein deutliches Maximum; bei weiterem Erhitzen ging die Gasabgabe wieder zurück. Der dunkelbraune Rückstand reagierte mit Wasser zunächst rasch, dann langsamer unter Gasentwicklung; Zusatz von verdünnter Schwefelsäure führte unter weiterer Wasserstoffentwicklung zu einer klaren, reduzierenden Lösung. Aus deren Analyse ergab sich unter Berücksichtigung der abgegebenen Gasmengen, daß bei der gewählten Art der Durchführung ein zu weitgehender Abbau eintritt.

Ein Versuch mit relativ wenig Substanz, bei dem die Temperatur langsam bis zum Maximum des Druckes gesteigert und dann konstant gehalten wurde, erbrachte schließlich den Nachweis, daß bei dieser Ausführung eine einheitliche dunkelorangerote Substanz resultiert, die sich im allgemeinen so verhält wie die oben erhaltene braune, aber mehr aktiven Wasserstoff liefert, während bei der Reaktion weniger Gas abgegeben wird; das braune Produkt war daher bereits durch thermische Zersetzung unter Wasserstoffabgabe aus dem orangeroten hervorgegangen. Danach kann die eigentliche Umsetzung am besten durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$MeCl(BH_4)_2 \cdot nTHF = MeCl(B_2H_6) + H_2 + 2\ THF\ (Me = Tb, Gd).$$

Diese Umsetzungsgleichung konnte für Gadolinium und Terbium als zutreffend festgestellt werden; die Reaktionsprodukte wiesen die gleiche auffallende Farbe auf und zeigten analoges Verhalten bei der Wasserstoffbestimmung. Am Beispiel der Gadoliniumverbindung konnte gezeigt werden, daß diese in Diäthyläther und Benzol nicht merklich löslich ist, beträchtlich dagegen in THF; die resultierende Lösung zeigte die gleiche orangerote Farbe wie der Feststoff.

Durch den beschriebenen Abbau der Chlorid-di-boranate war gleichzeitig gesichert worden, daß diese Verbindungen bei der verwendeten Darstellungsmethode als THF-Solvate gewonnen werden. Diese zeigen einen mit der Temperatur ansteigenden Dampfdruck, welcher bei der

Gadoliniumverbindung bei etwa 120° C 3 mm erreicht. Beim Abbau der Gadolinium- und der Terbiumverbindung wurden Werte für die Zusammensetzung der Solvate erhalten, die in der Nähe von 2 Mol THF lagen, bei Samarium dagegen ergaben sich 2,64 Mol. Da diese Zahlen außerdem durch die notwendige Dampfdruckkorrektur eine gewisse Unsicherheit aufweisen, erschien eine unabhängige Kontrolle wünschenswert. Durch Wägung eines Anteils mit darauffolgender Erdenanalyse ergaben sich für Samarium 2,57, für Gadolinium 2,06 Mol THF. Die Chlorid-di-boranate des Terbiums und des Gadoliniums werden daher bei der Darstellung als Solvate mit 2 Mol THF isoliert; die Samariumverbindung enthält entweder 2,5 Mol oder sie enthielt ursprünglich 3 Mol und gab einen Teil des Solvatäthers bei der Trocknung ab.

Eine Modifizierung des Abbaus der Terbiumverbindung, bei dem die abgegebenen Gase laufend abgepumpt wurden, wo also die Reaktion unter viel niedrigerem Druck vor sich ging, erschien für die präparative Herstellung naheliegend; sie ergab aber weniger gute Resultate. Offenbar infolge des niedrigen Druckes an dem gut wärmeleitenden Wasserstoff lag die Reaktionstemp. wesentlich höher, so daß bereits eine geringe weitere Zersetzung eintrat. Man wird daher auch für die präparative Herstellung den Abbau besser unter dem eigenen Druck durchführen.

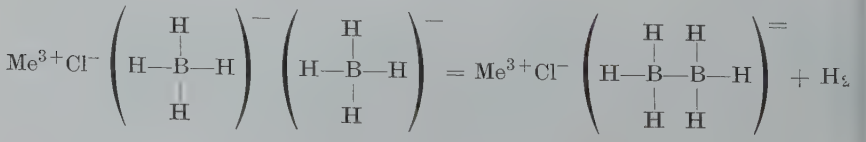
Der Abbau von Samariumchlorid-di-borhydrid verlief andersartig, offenbar bedingt durch die leichte Reduzierbarkeit dieses Ions. Nach Abgabe des THF trat schon bei etwa 150° C unter Dunkelfärbung und vorübergehendem Flüssigwerden eine Reaktion ein, die durch ein scharfes Druckmaximum gekennzeichnet war. Die Analyse des Rückstandes ergab einen bedeutenden Mindergehalt an Bor, welcher auf Abgabe von Diboran hinweist. Die gesamten Analysenwerte passen gut zu der Annahme, daß rund 60% unter Reduktion des Samariums zur zweiwertigen Stufe nach der Gleichung reagiert haben:

$$2\,SmCl(BH_4)_2 \cdot n\,THF = Sm_2Cl_2(B_2H_6) + 1{,}5\,H_2 + 0{,}5\,B_2H_6 + 5\,THF$$

während der Rest (40%) $SmCl(B_2H_6)$ gebildet hat.

Das Chlorid-di-boranat des Yttriums zeigte beim Abbau nach der ähnlich verlaufenden Abgabe von THF eine scheinbar andersartige Reaktion unter Bildung eines Destillates, das jedoch noch näher untersucht werden muß.

Für die Bildung und Struktur der neuen Verbindungen wird folgende Formulierung vorgeschlagen, die sich vor allem auf die chemischen Befunde stützt:



Die orangeroten Verbindungen kämen dadurch in Parallele zu der bekannten Verbindung $K_2(B_2H_6)$, die jedoch farblos ist. Zur Klärung dieses merkwürdigen Befundes müßte daher die vorgeschlagene Struktur noch durch andere Methoden erhärtet werden.

Die exakte Benennung sollte nach den neuen Richtlinien für die Nomenklatur[3] beispielsweise Terbiumchlorid-hexahydridodiborat lauten. Wenn keine Verwechslung zu befürchten ist, sollte aber auch der kürzere Name Terbiumchlorid-diborhydrid beziehungsweise -diboranat ausreichen.

Experimenteller Teil

Die zum Abbau verwendete *Apparatur* (Abb. 1) bestand aus einem Zersetzungskölbchen mit Falle und Hahn A, welches über einen Schliff am Manometerrohr V_1 befestigt werden konnte. Dieses trug das absperrbare

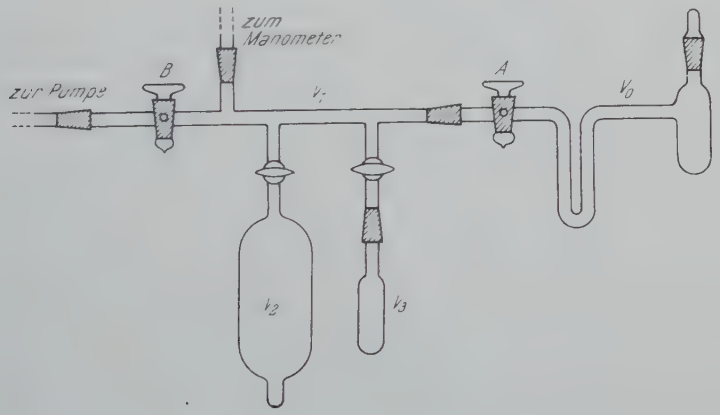


Abb. 1. Apparatur zum thermischen Abbau

Zusatzvolum V_2 und ein geschlossenes Hg-Manometer; das mit Hahn versehene Kölbchen V_3 diente zum Eindestillieren von Flüssigkeiten. Die ganze Apparatur stand über den Hahn B und eine mit Trockeneis gekühlte Falle mit einer Hg-Dampfstrahldiffusionspumpe 3 Q 6 von Schott & Gen. in Verbindung. Sämtliche Volumina waren durch Auswägen mit H_2O genau bestimmt worden; die Apparatur konnte mit getrocknetem Bombenstickstoff gefüllt werden. Die Schliffe und Hähne dichtete man mit Apiezon L, ausgenommen den Schliff an der Einfüllöffnung des Zersetzungskölbchens.

Allgemeine Durchführung

Die gut ausgepumpte Apparatur wurde vor Gebrauch mit N_2 gefüllt, der Teil mit Kölbchen und Falle abgenommen, das Zersetzungsgefäß im Stickstoffschutzkasten mit dem Chlorid-di-borhydrid beschickt, der Schliff

[3] Richtsätze f. d. Nomenklatur d. Anorg. Chemie, Sonderdruck Chem. Ber. Nr. 7, XLVII, 1959.

mit Apiezon T gefettet und das Ganze wieder an die Apparatur gehängt; für den Abbau nimmt man am besten 0,3—0,6 g Substanz.

Nach erneutem Evakuieren wurde die Falle am Kölbchen mit Alkohol und Trockeneis auf etwa — 75° gekühlt und Hahn B geschlossen. Mittels eines Ölbades steigerte man langsam die Temp.; das dabei entwickelte Gas erfüllte den Raum $V_0 + V_1 + V_2$; sein Druck konnte am Manometer abgelesen werden, wobei je nach dem Stand des Hg noch eine kleine Volumskorrektur anzubringen war. Alle 10 Min. wurde der Druck abgelesen, Hahn A geschlossen und durch Öffnen von B die in $V_1 + V_2$ befindliche Gasmenge abgepumpt. Hierauf stellte sich nach Schließen von B und Öffnen von A der neue Zersetzungsdruck ein. Die abgelesenen Drucke wurden gegen die Temp. des Bades aufgetragen und ergaben die charakteristische Druck-Temperaturkurve.

Wenn der Abbau beendet war, drehte man die Heizung ab und entfernte nach einiger Abkühlung des Bades die Kühlung der Falle. Nach Ablesung des Dampfdrucks der dort angesammelten Flüssigkeit (was nur bei den ersten Versuchen nötig war) wurde diese durch Öffnen von V_2 zum Verdampfen gebracht und ihr Druck gemessen. Sodann entfernte man das Heizbad, schloß A und brachte in das Kölbchen V_3 5 ml vorher ausgekochten Wassers (eine Entgasung im Hochvak. erwies sich als entbehrlich), fror ein und evakuierte gründlich. Inzwischen wurden die Falle und das Zersetzungskölbchen auf — 75° gekühlt, V_2 und Hahn B geschlossen, die Kühlung des Wassers entfernt und dieses durch Öffnen von A zunächst in die Falle kondensiert. Dann wurde die Kühlung der Falle entfernt und so viel H_2O in das Zersetzungskölbchen kondensiert, daß der Boden der Falle noch durch Flüssigkeit verschlossen blieb: Nun öffnete man V_2 und entfernte langsam die Kühlung von V_0, wobei lebhafte Gasentwicklung einsetzte (diese Art der Durchführung ergab nach verschiedenen Versuchen immer noch die höchsten Borwerte). Nach Stehen über Nacht wurde abgelesen, die Flüssigkeit aus der Falle in das Zersetzungskölbchen gebracht, dieses tief gekühlt und nach Einlassen von N_2 der Schliff des Kölbchens geöffnet. Durch diesen brachte man vorsichtig 4 ml ausgekochtes H_2O und nach dem Erstarren 4 ml vorgekühlte 25proz. H_2SO_4, schloß den Schliff und entfernte nach dem Evakuieren und Schließen von Hahn B die Kühlung. Die erneut einsetzende Gasentwicklung kam auch nach Auflösung der Substanz nicht völlig zum Stillstand. Nach 1—2 Tagen(!) wurde der Inhalt des Kölbchens und der Falle quantitativ in einen Meßkolben übergespült.

Die *Analyse* aliquoter Teile auf Erdelement, B, Cl und Li erfolgte wie früher beschrieben[1]. Die B-Werte lagen auch bei der oben beschriebenen Durchführung stets etwa 10% zu niedrig, wahrscheinlich infolge von Nebenreaktionen bei der Zersetzung der Substanz. In Lösung vorhandene reduzierbare Verbindungen (wahrscheinlich solche mit unhydrolysierten B—B-Bindungen) machten es notwendig, die für die Chloridbestimmung verwendeten Anteile mit je 0,5—1 ml 30proz. H_2O_2 zu versetzen und eine Zeitlang schwach zu kochen. Das verhinderte das Braunwerden des AgCl durch Reduktion; dennoch lagen die Werte meist um einige Prozente zu hoch. Die Reduktionswirkung der Lösung entspricht einem Restwasserstoff, der sich durch Titration mit n/10-$KBrO_3$ in stark salzsaurer Lösung gegen Methylrot einigermaßen bestimmen ließ, wobei aber der Umschlag recht schleppend erfolgte; arbeitete man in der Hitze oder mit einem Überschuß an $KBrO_3$ und jodometrischer Rücktitration, so ergaben sich zu hohe Werte. Sämtliche naß-

analytischen Daten sind Mittelwerte aus gut liegenden Doppelbestimmungen, nur für die Boranalysen bediente man sich des höheren Wertes.

Gasanalyse

Die bei der Reaktion bzw. auf Zusatz von H_2O und H_2SO_4 abgegebenen Gasmengen wurden aus Druck, Volum und Temp. in üblicher Weise berechnet, wobei der Wasserdampfdruck abgezogen wurde. Einige Schwierigkeiten bereitete die Ermittlung des THF: Da flüssiges N_2 nicht zur Verfügung stand, mußte Trockeneis als Kühlmittel verwendet werden; hierdurch verblieb im abgegebenen Gas ein Restdruck an THF, der zu durchschnittlich 1—1,5 mm abgeschätzt wurde. Dennoch traten meist zu niedrige THF-Werte auf, wohl vor allem infolge von Nebenreaktionen; auch lassen Adsorption und Abweichung von der Idealität auf jeden Fall kleinere Werte erwarten (man vergleiche auch die unten beschriebenen direkten Ermittlungen des THF-Gehaltes).

Herstellung der Ausgangsprodukte

Diese erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift[2]. Besonders sorgfältige Abscheidung des LiCl in der Hitze und reichliches Waschen der Produkte erhöhte die Reinheit bedeutend. Ferner gelang es mehrmals, aus dem Filtrat der Produktabscheidung eine zweite Fraktion zu erhalten: Ersteres wurde mit etwas THF versetzt, in der Apparatur weitgehend eingedampft, 100 ml Benzol zugegeben, etwa 10 ml abdestilliert und das ausgeschiedene LiCl heiß abfiltriert; aus dem Filtrat konnte nochmals in gewohnter Weise eine Fraktion isoliert werden. Da sich zeigte, daß die LiCl-Gehalte beider Abscheidungen nahezu gleich waren, wurden sie stets vereinigt.

$TbCl(BH_4)_2$: Ansatz 5,4 g $TbCl_3$ (20,4 mM), 0,95 g $LiBH_4$ (1:2,13). Das erste Mal wurde mit 15 ml, das zweite mit 5 ml Äther gefällt. Die Ausbeute betrug 44,5% (bezogen auf eingesetztes Chlorid) mit 4,0 Gew% LiCl (bezogen auf solvatfreies Produkt).

$GdCl(BH_4)_2$: Ansatz 5,5 g $GdCl_3$ (20,9 mM), 1 g $LiBH_4$ (1:2,2). Es wurde nur eine Fällung mit 15 ml Äther ausgeführt; die Ausbeute betrug daher nur 32,0%, allerdings mit 1,9 Gew% LiCl.

$SmCl(BH_4)_2$: Ansatz 5,5 g $SmCl_3$ (21,4 mM), 1 g $LiBH_4$ (1:2,15). Es wurde eine zweimalige Fällung mit je wenigen ml Äther ausgeführt. Die Ausbeute betrug 73,2% mit 5,5 Gew% LiCl.

Abbau von $TbCl(BH_4)_2$, ursprüngliche Durchführung

(alle Temperaturangaben beziehen sich auf das Bad und verstehen sich in °C; die Fadenkorrektur betrug hier 2—3° und wurde vernachlässigt.)

Die Hauptreaktion setzte unter Gelbfärbung bei 166° ein, oberhalb 176° erfolgte Verfärbung nach Braun; die Maximaltemperatur in der p/T-Kurve (T_{max}) betrug 190°, insgesamt erhitzte man bis 244°. Gesamtdauer 2,5 Stdn. Die Flüssigkeit in der Falle zeigte einen Dampfdruck von 145 mm bei 24,2°, entsprechend etwa dem von THF. Die Restsubstanz war dunkelbraun.

Analyse in mM:

Abgegeben: H_2 5,19, THF 4,34.

Rückstand: Tb 2,60, Cl 3,29, B 4,31, Li 0,54, H 9,39 (noch ohne Rest-H).

Das ergibt neben 0,54 mM LiCl die Reaktion (2,6 mM):

$$TbCl(BH_4)_2 \cdot n\,THF = Tb_{1,00}Cl_{1,06}B_{1,66}H_{3,61} + 2{,}00\,H_2 + 1{,}67\,THF.$$

Abbau von $TbCl(BH_4)_2$, verbesserte Durchführung

Der Beginn der Hauptreaktion lag bei 168° (Gelbfärbung), T_{max} bei 177°; insgesamt erhitzte man nur bis 182° (Abb. 2). Gesamtdauer 2 Stdn. Es hinterblieb ein einheitlich orangefarbenes Produkt, das mit H_2O zunächst heftig, dann langsamer reagierte. Auf Zusatz von H_2SO_4 wurde nochmals Gas entwickelt.

Analyse in mM:

Abgegeben: H_2 1,41, THF 2,01.

Rückstand: Tb 1,46, Cl 1,86, B 2,63, Li 0,34, H 8,70 + 0,50 Rest.

Das ergibt neben 0,34 mM LiCl die Reaktion (1,46 mM):

$$TbCl(BH_4)_2 \cdot n\,THF = Tb_{1,00}Cl_{1,04}B_{1,80}H_{6,36} + 0{,}97\,H_2 + 1{,}38\,THF.$$

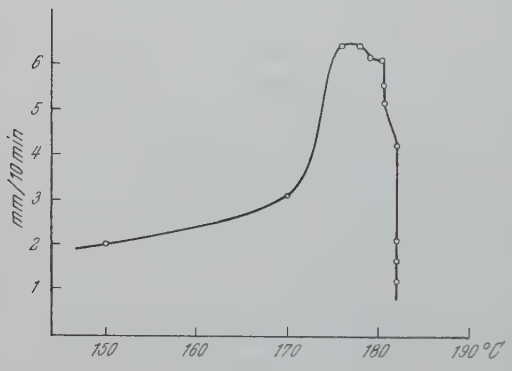


Abb. 2. Abbau von $TbCl(BH_4)_2$

Eine Verbindung $TbCl(B_2H_6)$ müßte theoretisch 6 H_2 rasch und 1 H_2 langsam entwickeln (B—B-Bindung).

Abbau von $TbCl(BH_4)_2$ durch direktes Abpumpen

Die Reaktion ging bei höherer Temp. vor sich als beim vorigen Versuch: Gelbfärbung trat erst bei 175° auf, zur völligen Überführung in das orangefarbene Produkt war Erhitzen bis auf 200° nötig. Gesamtdauer 2,5 Stdn.

Analyse in mM:

Rückstand: Tb 2,87, Cl 3,42, B 4,99, Li 0,37, H 14,93 + 0,50 Rest.

Das ergibt 0,37 mM LiCl und 2,87 mM $Tb_{1,00}Cl_{1,06}B_{1,74}H_{5,38}$.

Die notwendige Temperaturerhöhung bewirkte also bereits einige Zersetzung unter Wasserstoffabgabe.

Abbau von $GdCl(BH_4)_2$

Die Durchführung erfolgte wie bei Tb; die Reaktion setzte bei 170° unter Gelbfärbung ein, T_{max} betrug 187°, insgesamt erhitzte man bis 190°. Gesamtdauer 2 Stdn., der Rückstand war orangefarben wie bei Tb.

Analyse in mM:

Abgegeben: H_2 1,26, THF 2,52.

Rückstand: Gd 1,34, Cl 1,49, B 2,40, Li 0,14, H 9,42 + 0,40 Rest.

Das ergibt neben 0,14 mM LiCl die Reaktion (1,34 mM):

$$GdCl(BH_4)_2 \cdot n\,THF = Gd_{1,00}Cl_{1,01}B_{1,80}H_{7,35} + 0{,}95\,H_2 + 1{,}89\,THF.$$

Orientierende Löslichkeitsversuche mit $GdCl(B_2H_6)$

Eine Probe des Produktes wurde wie oben durch thermischen Abbau des Chlorid-di-borhydrids hergestellt, wobei auf die Kondensation des THF ver-

zichtet wurde. Bei etwa 110° betrug der Dampfdruck 1 mm, bei 122° 3,5, bei 135° 5,5 und bei 143° 9,5 mm. Die Hauptreaktion begann wieder bei etwa 170° und erreichte ihr Maximum bei 183°; man erhitzte bis auf 186°. Auf die orangerote Substanz wurden zunächst 10 ml Diäthyläther kondensiert und eine Zeitlang magnetisch gerührt; es zeigte sich keine merkliche Löslichkeit. Hernach wurde das Lösungsmittel verdampft und in gleicher Weise erst 10 ml Benzol und sodann 10 ml THF aufkondensiert. Während das Benzol auch keine merkliche Lösung hervorrief, löste sich das Produkt in THF rasch mit intensiv roter Farbe zu einem beträchtlichen Grad; der Löserückstand hatte eine etwas hellere Farbe. Nach Abdestillieren des überschüssigen THF im Vak. gab der Rückstand bei 1stdg. Erhitzen bis 150° noch wenig THF ab, so daß mit dem Vorliegen eines Addukts gerechnet werden kann.

Bestimmung des THF-Gehalts von $GdCl(BH_4)_2$

1,426 g wurden eingewogen, gelöst und das Gd quantitativ bestimmt (3,80 mM). Mit Hilfe des aus dem obigen Versuch bekannten LiCl-Gehalts ergaben sich für den Rest 0,565 g THF = 7,83 mM.

Das entspricht der Formel: $GdCl(BH_4)_2 \cdot 2{,}06$ THF.

Abbau von $SmCl(BH_4)_2$

Schon bei 150° trat vom Rand her Graufärbung auf, dann wurde die Substanz unter Flüssigwerden ganz schwarz, schließlich hinterblieb eine trockene, poröse, rötlichviolette Masse. T_{max} betrug 157,5°, insgesamt erhitzte man bis 159° (Abb. 3). Gesamtdauer 1,5 Stdn.; das entstandene Produkt war anfangs sehr wasserempfindlich, löste sich aber dann unter Gasentwicklung und Bildung einer tiefvioletten Lösung, deren Farbe langsam verschwand. H_2SO_4 setzte weitere Gasmengen in Freiheit.

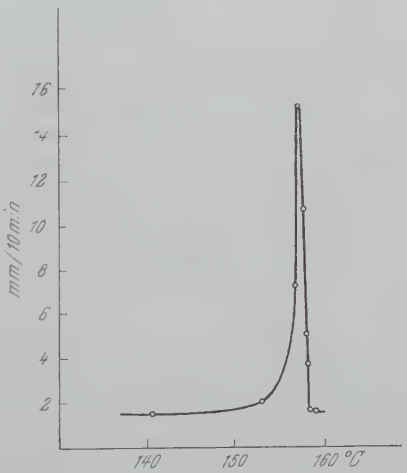


Abb. 3. Abbau von $SmCl(BH_4)_2$

Analyse in mM:

Abgegeben: H_2 1,27, THF 2,37.

Rückstand: Sm 0,90, Cl 1,17, B 1,23, Li 0,30, H 4,49 + 0,85 Rest.

Das ergibt neben 0,30 mM LiCl die Reaktion (0,90 mM):

$$SmCl(BH_4)_2 \cdot n\,THF = Sm_{1,00}Cl_{0,97}B_{1,37}H_{5,93} + 1.41\ nkG + 2.64\ THF.$$

(nkG = nicht kondensierbares Gas)

Dies ist genau das Reaktionsausmaß eines anderen Versuchs, der ebenso verlief und B 1,38 lieferte. Folgende beide Reaktionen erscheinen wahrscheinlich:

	ber. *nkG*	H
$SmCl(BH_4)_2 \longrightarrow 1/2\ \overset{II}{Sm_2}Cl_2(B_2H_6) + 1/2\ B_2H_6 + H_2$	1,5	4,5
$\overset{III}{SmCl}(B_2H_6) + H_2$	1,0	7,0
unter Annahme der ersten Reaktion mit 37% der zweiten:	1,31	6,07
gefunden:	1,41	5,93

Die erhaltenen Ergebnisse stehen zwar mit dieser Deutung gut im Einklang, doch erscheint bemerkenswert, daß unter den recht verschiedenen Bedingungen der beiden Versuche der gleiche Reduktionsgrad auftrat. Es erscheint nicht wahrscheinlich, daß die Verbindung des Sm(III) primär entsteht. Man könnte auch an die Bildung einer Verbindung von der Formel $\overset{II}{Sm}\overset{III}{Sm}Cl_2(B_3H_8)$ denken, welche allerdings je Mol Sm 1,5 mM *nkG* und 5,25 mM H liefern müßte.

Bestimmung des THF-Gehalts von $SmCl(BH_4)_2$

1,850 g wurden eingewogen, gelöst und das Sm quantitativ bestimmt (4,48 mM). Unter Berücksichtigung des LiCl-Gehalts ergab sich für den Rest 0,828 g THF = 11,5 mM.

Das entspricht der Formel: $SmCl(BH_4)_2 \cdot 2{,}57$ THF.

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. *A. Brukl*, danke ich herzlich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse.

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 11. Mitt.:[1]

Allylcyclopentadien und (x-Cyclopentadienyl)-allyl-palladium-Komplexe

Von

R. Riemschneider, E. Horner und **F. Herzel**[2]

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 27. März 1961)

Es wird über Synthese und Reaktionen des Allylcyclopentadiens (I) sowie (Allylcyclopentadienyl)-allyl-palladiums (VIII) und VIII-Analoger berichtet.

Allylcyclopentadien (I) entsteht bei der Umsetzung der *Grignard*-verbindung des Cyclopentadiens mit Allylbromid bei 0°[1]. Erfolgt die Aufarbeitung unter möglichst milden Bedingungen, so resultiert ein verhältnismäßig einheitlich reagierendes 1-Präparat. Das daraus erhaltene Maleinsäureanhydrid-addukt konnte durch oxydativen Abbau als 3-Allyl-3,6-methylen-1,2,3.6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (II) identifiziert werden: Ausgehend von II erhält man mittels Permanganatoxydation in saurer Lösung die Carbonsäure IIIa vom Schmp. 233°, deren bei 158° schmelzender Methylester IIIb sich mit einem auf anderem Wege (IV → IIIc → IIId → IIIe → IIIb) synthetisierten Präparat[3] als identisch erweist. Mit der Überführbarkeit von II in Verbindungen vom Typ III ist gleichzeitig die Zugehörigkeit dieses Adduktes zur *endo*-Reihe bewiesen.

Katalytische Hydrierung von I führt zum bekannten Propylcyclopentan[4] vom Sdp. 130—131°; n_D^{20}: 1,4268. Beim 3stdg. Kochen von I mit Hexachlorcyclopentadien (C_5Cl_6) in Benzol im Molverhältnis 1:1 entsteht $C_{13}H_{10}Cl_6$ (V), das bei 30—50stdg. Erhitzen auf 100—125° ein wei-

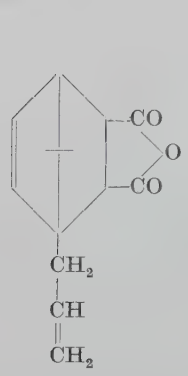
[1] Fortsetzung der 5. Mitt., Mh. Chem. **91**, 809 (1960).

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. *R. Riemschneider*, Hamburg-Blankenese, Fach 13 664.

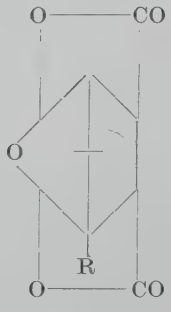
[3] *R. Riemschneider* u. Mitarbb., unveröffentlicht. IIId zersetzt sich ab 140°, IIIe schmilzt bei 168°.

[4] *E. Timmermans*, Bull. Soc. chim. Belgique **31**, 390 (1922).

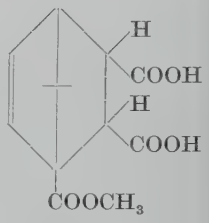
teres Mol C_5Cl_6 unter Bildung von $C_{18}H_{10}Cl_{12}$ (VI) addiert. Der relativ niedrige Schmelzpunkt von VI (215—218°) sowie seine Inaktivität gegenüber C_5Cl_6 und Brom schließen das Vorliegen des Doppeladduktes der



II



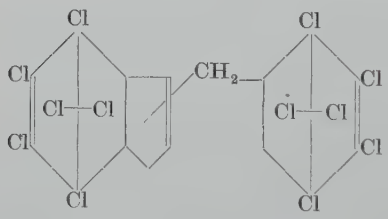
III



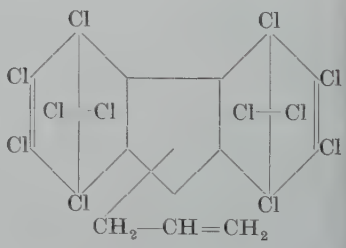
IV

III a: $R = CH_2COOH$
b: $R = CH_2COOCH_3$
c: $R = COOH$
d: $R = COCl$
e: $R = COCHN_2$

Formel VII aus. $C_{15}H_6Cl_{12}$, der unsubstituierte Grundkörper der VII-Reihe, schmilzt bei 306°[5].



VI



VII

Die Metallierbarkeit von I sowie seine *Grignard*verbindung bieten eine Fülle von Ansatzpunkten für weitere Untersuchungen. Die Anwesenheit einer Allylgruppe im Cyclopentadienring regte zur experimentellen Prüfung der allgemeinen Frage an, ob Durchdringungskomplexe mit je einem Allyl- und Cyclopentadienyl-anion möglich sind. Auf Grund seiner Elektronenkonfiguration kam hier Palladium als geeignetes Übergangselement in Betracht (Pd^{II}). In entsprechenden Versuchen, ausgehend von stöchiometrischen Mengen Allylcyclopentadien-Na und „Bis-allyl-dipalladiumdichlorid"[6] in Tetrahydrofuran, erhielten wir im Sinne von Gl. 1 rotes

[5] *R. Riemschneider*, Z. Naturforschg. **6 b**, 395 (1951). Vgl. auch Mh. Chem. **91**, 22 (1960).

[6] Hergestellt nach *R. Hüttel* und *J. Kratzer*, Angew. Chem. **76**, 456 (1959).

diamagnetisches (Allylcyclopentadienyl)-allyl-palladium (VIII). Die von uns synthetisierten VIII-Analogen der Zusammensetzung

$$2\,[C_3H_5 \cdot C_5H_4]\,Na^+ + (C_3H_5PdCl)_2 \xrightarrow{-2\,NaCl} 2\,(C_3H_5 \cdot C_5H_4)\,Pd\,(C_3H_5) \qquad \text{(Gl. 1)}$$

$(x \cdot C_5H_4)Pd(C_3H_5)$ sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Grundkörper der Reihe (Tab. 1, lfd. Nr. 1) ist inzwischen auch von *Shaw*[7] beschrieben worden. Das in unserem Laboratorium erhaltene Cyclopentadienyl-allyl-palladium schmilzt bei 61°. Die Untersuchungen über die Synthese von Durchdringungskomplexen aus I werden fortgesetzt.

Tabelle 1. (X-Cyclopentadienyl)-allyl-palladium (VIII)-Verbindungen*

Lfd. Nr.	X	Summenformel	% C Ber.	% C Gef.	% H Ber.	% H Gef.
1	H	$C_8H_{10}Pd$	45,1	44,9	4,72	4,88
2	CH_3	$C_9H_{12}Pd$	47,6	47,8	5,30	5,41
3	C_2H_5	$C_{10}H_{14}Pd$	49,9	50,1	5,82	5,79
4	n-C_3H_7	$C_{11}H_{16}Pd$	51,9	51,8	6,29	6,31
5	C_3H_5 **	$C_{11}H_{14}Pd$	52,2	52,1	5,53	5,61

* Sämtlich diamagnetisch. — Löslich in Pentan, Hexan, Benzol.
** Allyl.

Experimenteller Teil

Allylcyclopentadien (I): Zu 18 g Mg-Spänen in 40 ml absol. Äther (und einem Jodkristall) wurde unter Rühren im Stickstoffstrom ein Gemisch von 90 g Äthylbromid und 200 ml absol. Äther zugetropft. Die Reaktion lief nach kurzem Anwärmen auf dem Wasserbad an und dauerte bis zum restlosen Verbrauch des Äthylbromids etwa 90 Min. Anschließend wurde noch 30 Min. gekocht und innerhalb der nächsten Stde. unter Rühren 45 g frisch destilliertes Cyclopentadien hinzugetropft. Am nächsten Morgen wurden unter Eiskühlung im Verlauf von 2 Stdn. 90 g Allylbromid eingetragen und noch 6 Stdn. unter Eiskühlung gerührt. Beim Stehen über Nacht hatte sich der Kolbeninhalt zum Teil verfestigt. Er wurde in 400 ml NH_4Cl-haltiges Eiswasser eingerührt und dreimal unter sorgfältiger Eiskühlung mit 200 ml Äther extrahiert. Nach Waschen der Auszüge mit Eiswasser bis zur neutralen Reaktion und Trocknen mit Na_2SO_4 (unter Kühlung) wurde der Äther im Vak. bei 0° abgezogen. Bei 13 mm ließen sich bei einer Badtemp. von 20° in die mit Eis/Kochsalz gut gekühlte Vorlage 35 g I-Rohprodukt überdestillieren, das in einer geeigneten Apparatur rektifiziert wurde: $Sdp._{13}$: 24 –26°.

Aus dem Rückstand im Kolben isolierten wir durch mehrmalige unmittelbare Extraktion mit Äther 6,5 g einer gelben, klebrigen Flüssigkeit, die über Nacht zu kräftigen Nadeln erstarrte.

[7] *B. L. Shaw*, Proc. Chem. Soc. **1960**, 247.

Das aus I und Maleinsäureanhydrid erhaltene *3-Allyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (II)* schmilzt bei 58°.

$C_{12}H_{12}O_3$ (204,2). Ber. C 70,6, H 5,93. Gef. C 70,7, H 5,90.

Hinsichtlich der II entsprechenden Säure vgl. l. c. Fußnote 1.

Über III a—e und IV wird in anderem Zusammenhang berichtet werden[3]. Die Elementaranalysen von III a und III b:

III a, $C_{11}H_{10}O_7$ (254,2). Ber. C 52,0, H 3,97. Gef. C 51,6, H 3,97.

III b, $C_{12}H_{12}O_7$ (268,2). Ber. C 53,7, H 4,51. Gef. C 53,4, H 4,39.

Als weniger vorteilhaft zur Synthese eines I-Präparates erwies sich folgender Weg: Vinylfulven vom Sdp.$_{13}$: 44° (aus Acrolein und Cyclopentadien-Magnesiumbromid, dann Wasserabspaltung) läßt sich bei 65° mit Äthylmagnesiumbromid unter Äthylenentwicklung in einer Ausbeute von 25% zu I (Isomerengemisch) reduzieren. Reaktion beendet, wenn Gelbfärbung verschwindet.

$C_{13}H_{10}Cl_6$ (V) und $C_{18}H_{10}Cl_{12}$ (VI): a) 10,6 g (0,1 Mol) I und 27,3 g (0,1 Mol) C_5Cl_6 wurden in 250 ml trockenem Benzol 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierte das zurückbleibende schwach gefärbte Öl nach kurzem Einstellen in Eis/Kochsalz vollständig aus. Die Hälfte nahmen wir in heißem Methanol auf. Beim Abkühlen schied sich V in schönen weißen Kristallen ab. Nach dem Abfiltrieren wurde die Mutterlauge unter Kühlung tropfenweise mit Wasser versetzt, wobei noch eine kleine Menge V gewonnen werden konnte: Schmp. 62 –63°.

Bei der Destillation der anderen Hälfte des zuerst erhaltenen Kristallisats im Vak. von 2 mm ging bei 148—149° ein farbloses Öl über, das in der Vorlage sofort zu einer weißen Kristallmasse erstarrte. Es wurde hierbei ohne Kühler und unter Anheizen des Vorstoßes gearbeitet. Der Schmelzpunkt von V lag sofort bei 62—63°. Gesamtausb. 78,5% d. Th.

$C_{13}H_{10}Cl_6$ (379,0). Ber. C 41,2, H 2,66, Cl 56,1.
Gef. C 41,0, H 2,80, Cl 56,6.

V, in wenig Eisessig gelöst, entfärbte einige Tropfen Bromlösung innerhalb von 1—2 Stdn.

b) 3,8 g (0,01 Mol) V wurden mit 0,01 Mol C_5Cl_6 im Rohr 15 Stdn. auf 80°, dann 18 Stdn. auf 100° und 20 Stdn. auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt zum größten Teil durchkristallisiert. Die Reaktionsmasse wurde zerkleinert und 4mal mit 75 ml Methanol in der Kälte extrahiert. Der Rückstand ließ sich durch längeres Kochen mit Äthanol in Lösung bringen (Aufhellung durch kurzes Aufkochen mit Aktivkohle). Nach dem Abkühlen hatte sich eine kleine Menge feinkristallinen Produktes abgeschieden. Es wurde filtriert und durch Zusatz von Eiswasser und 10stdg. Stehen im Kühlschrank eine weitere Fraktion gewonnen. Die Kristallisate hatten hellbraunes Aussehen und konnten erst durch 3maliges Umkristallisieren aus schwach verd. Aceton gereinigt werden: 3,5 g VI vom Schmp. 215—218°.

$C_{18}H_{10}Cl_{12}$ (651,8). Ber. C 33,2, H 1,55, Cl 65,3.
Gef. C 33,5, H 1,65, Cl 65,4.

VI addiert auch beim 20stdg. Erhitzen mit C_5Cl_6 im Rohr auf 200° kein weiteres Mol Dien.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Förderung dieser Untersuchungen aus den Jahren 1955—60 bestens gedankt.

Die Kristallstrukturen von TiSi, $Ti(Al,Si)_2$ und $Mo(Al,Si)_2$

Von

C. Brukl, H. Nowotny, O. Schob und **F. Benesovsky**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol

(Eingegangen am 14. April 1961)

Es werden die Kristallstrukturen der Silicidphasen: TiSi, $TiAl_{0,3-0,6}Si_{1,7-1,4}$ und $MoAl_{1,3}Si_{0,7}$ ermittelt. TiSi ist mit der FeB-Struktur isotyp, wie bereits früher festgestellt wurde. Die Gitterparameter sind: $a = 6{,}53_1$, $b = 3{,}63_1$ und $c = 4{,}98_7$ kX. E. Die Struktur $TiAl_{0,3-0,6}Si_{1,7-1,4}$ kann zum $ZrSi_2$-Typ gerechnet werden, ist aber pseudotetragonal: $a = c = 3{,}58_3$—$3{,}61_1$ und $b = 13{,}49$ kX. E. Neben $Mo(Si,Al)_2$ mit C 40-Typ besteht noch eine weitere Al-reichere, ternäre Kristallart $MoAl_{1,3}Si_{0,7}$ mit $TiSi_2$-Typ. Die Gitterparameter errechnen sich zu: $a = 8{,}23_9$, $b = 4{,}78_3$ und $c = 8{,}75_8$ kX. E.

Im Laufe der Untersuchungen an verschiedenen ternären Systemen vom Typus: Me—Al—Si (Me = Übergangsmetall) konnte eine Reihe interessanter kristallchemischer Befunde gemacht werden[1].

Die Phase TiSi. Das bereits durch thermische Analyse und mikrographische Beobachtungen[2] vermutete Monosilicid konnte in der Folge in eindeutiger Weise bestätigt werden. Wegen der peritektischen Bildung entzog sich diese Phase häufig einer genauen Untersuchung, insbesondere der Strukturbestimmung. Nichtsdestoweniger wurde TiSi als isotyp mit der FeB-Struktur erkannt[3]. Später brachten *N. V. Ageev* und *G. V. Samsonov*[4] einen Strukturvorschlag und gaben dafür die Gitterkonstanten: $a = 3{,}61_1$, $b = 4{,}96_0$ und $c = 6{,}47_9$ kX. E. sowie die Raumgruppe D_{2h}^1 (C_{2v}^1) an. Wie *B. Aronsson*[5] dazu bemerkt, ist die Übereinstimmung in den Intensitätsverhältnissen nicht sehr befriedigend.

[1] *H. Nowotny, F. Benesovsky* und *C. Brukl*, Mh. Chem. **92**, 193 (1961).

[2] *M. Hansen, H. D. Kessler* und *D. J. McPherson*, Trans. Amer. Soc. Metals **44**, 518 (1952).

[3] *H. Schachner, E. Cerwenka* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **58**, 245 (1954).

[4] *N. V. Ageev* und *G. V. Samsonov*, J. neorg. Chim. **4**, 950 (1950).

[5] *B. Aronsson*, Ark. Kemi **16**, 379 (1960).

Mit Hilfe neuer Legierungsansätze: Ti—Si sowie Ti—Al—Si wurde nunmehr das Problem der TiSi-Struktur nochmals aufgegriffen. Kaltgepreßte Mischungen aus Pulver von Ti-Hydrid und reinstem Silicium* ließen wir bei etwa 1000° C in inerter Atmosphäre abreagieren. Eine Fertigglühung (Homogenisierung) geschah bei verschiedenen Ansätzen der Zusammensetzung um TiSi bei rd. 1200° C während 4 Stdn. Es konnte auf diese Weise neben den schon gut bekannten Phasen Ti_5Si_3 und $TiSi_2$ praktisch reines Monosilicid erhalten werden.

Die Pulveraufnahme einer Legierung mit 50 At% Si (Ansatz) ist in Tab. 1 ausgewertet. Die Indizierung gelingt leicht mit der von *Ageev* und *Samsonov* mitgeteilten rhombischen Elementarzelle. Die von uns gefundenen Gitterparameter unterscheiden sich (von der Vertauschung der Achsen abgesehen) mit: $a = 6{,}53_1$, $b = 3{,}63_1$ und $c = 4{,}98_7$ kX. E. nicht wesentlich von jenen der oben genannten Autoren. Das Linienmuster des Debyeogramms von TiSi weist eine so große Ähnlichkeit mit den Pulveraufnahmen von ZrSi[6] bzw. HfSi[7] auf, daß die bereits früher behauptete[3] Isotypie mit FeB außer Frage steht. Mit den von ZrSi wenig verschiedenen Parametern: $x_{Ti} = 0{,}179$; $z_{Ti} = 0{,}127_5$, ergibt sich vorzügliche Übereinstimmung zwischen geschätzten und gerechneten Intensitäten. Als interatomare Abstände findet man: Ti—Ti = 3,22, Ti—Si = 2,59 und 2,62 und Si—Si in der charakteristischen Si—Si-Zickzack-Kette: 2,17 Å.

Eine weitere Schärfung der Parameterwerte mit Hilfe von Einkristallaufnahmen wäre aber erwünscht, um einen Vergleich mit den beiden Nachbarphasen (Ti_5Si_3 und $TiSi_2$) führen zu können.

Demnach sind auch im Falle von TiSi die Si—Si-Abstände wieder merklich kleiner als jene im Disilicid, was auch bei ZrSi gegenüber $ZrSi_2$ festgestellt wurde.

Die Monosilicide der 2a-, 3a- und 4a-Gruppe, einschließlich der Lanthanide und Actinide, sind demnach einheitlich durch das Vorhandensein von Si—Si-Ketten gekennzeichnet. Offenbar bildet aber das Titanmonosilicid einen Grenzfall in dieser Strukturklasse, bedingt durch das kleinere Radienverhältnis r_{Me}/r_{Si} bzw. als Folge des geringeren Unterschiedes in der Elektronegativität: Me—Si. So gibt es in der 5a-Gruppe überhaupt keine Monosilicide, während mit der 6a-Gruppe beginnend andere Bauprinzipien maßgebend sind.

Die Phase $Ti(Al, Si)_2$: Eine ternäre Kristallart wurde bereits bei der Untersuchung des Schnittes: $TiSi_2$—Al von *H. Nowotny* und *H.*

---

[6] *H. Schachner, H. Nowotny* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. **85**, 1140 (1954).

[7] *H. Nowotny, E. Laube, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **89**, 701 (1958).

* Herkunft, wie früher beschrieben.

Tabelle 1. Auswertung einer Ti-Si-Legierung (50 At% Si), TiSi-Phase, Cu-K_α-Strahlung

hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet	
(101)	37,6	—	n. b.*	34	
(200)	55,4	55,3	ssss	3,9	
(011)	68,6	68,7	s	86	
(201)	79,2	79,7	s	103	
(111)	82,4	82,6	st	347	
(002)	95,0	—	—	1,5	
(210)	100,2	100,1	sst	420	
(102)	108,9	108,8	st	376	Koinz. $TiSi_2$
(211)	124,0	123,8	st	387	
(301)	148,4	148,3	m	244	
(202)	150,4	—	—	2,9	
(112)	153,7	153,9	st^+	419	
(020)	179,2	178,6	mst	208	Koinz. $TiSi_2$
(311)	193,2	193,5	s	51	
(212)	195,2	—	—	0,9	
(121)	216,8	216,8	ssss	7,6	
(302)	219,7	221,1	ssss	1,8	
(400)	221,6			3,0	
(103)	227,6	—	—	0	
(220)	234,6	—	—	0	
(401)	245,4	245,5	sm	89	
(221)	258,4	258,4	ss	25	
(013)	258,6			1,0	
(312)	264,5	265,3	s—d	31	
(410)	266,4			20	
(203)	269,1			7,0	
(113)	272,4	271,5	ss	54	
(022)	274,2	—	—	0,5	
(122)	288,1	287,9	m	141	
(411)	290,2			30	
(213)	314,0	314,3	s^+—d	104	
(402)	316,6			4,3	
(321)	327,6	327,4	sm	130	
(222)	329,6			1,6	
(303)	338,4	338,9	s	50	
(412)	361,4	—	—	1,1	
(501)	370,0	370,6	ssss	3,4	
(004)	380,0	380,7	s—d	54	
(313)	383,2			10	
(104)	394,0	—	—	0	
(322)	398,9	—	—	1,4	
(420)	400,8	—	—	2,2	
(123)	406,8	—	—	0	
(511)	414,8	414,9	s	52	
(421)	424,6	424,7	sm	70	
(031)	427,0			3,0	

* n. b. = nicht beobachtet, d = diffus

hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet	
(403)	435,4	435,6	ss	39	
(204)	435,4			0	
(114)	438,7	440,8	ss	2,4	
(131)	440,8			18	
(502)	441,3			1,5	
(223)	448,4	448,6	sss	6,0	
(230)	458,6	459,1	s	34	
(413)	480,2	480,3	m	18	
(214)	480,2			62	
(231)	482,4			42	
(512)	486,1	486,0	s^+	74	
(422)	495,8	—	—	0	
(600)	498,6	498,3	sss	18	
(304)	504,7	—	—	0,6	
(132)	512,1	512,2	s	60	
(323)	517,6	518,3	s	52	
(601)	522,4	—	—	0	
(610)	543,4	543,6	ss	29	
(521)	549,2	548,8	sss—d	3,8	
(314)	549,5			3,0	
(331)	551,6			9,5	
(232)	553,6	—	—	0	
(024)	559,2	559,2	s	63	
(503)	560,0			4,2	
(611)	567,2	567,0	sss	12	
(124)	573,1	—	—	0	
(602)	593,6	—	—	3,4	
(404)	601,6	—	—	1,0	
(513)	604,8	604,9	s	25	Koinz. $TiSi_2$
(105)	607,6	—	—	2,3	
(423)	614,6	614,7	ss	53	
(224)	614,6			0	
(033)	617,0	—	—	0	
(522)	620,5	—	—	0	
(332)	622,9	624,3	ssss	9,5	
(430)	624,8			6,1	
(133)	630,8	631,1	ssss	17	
(612)	638,4	—	—	0,4	
(015)	638,6	—	—	6,6	
(414)	646,4	647,9	ss—d	14	
(431)	648,6			9,0	
(205)	649,2			6,2	
(115)	652,4			10	
(233)	672,4	672,6	sss	41	
(620)	677,8	677,6	sss	29	
(324)	683,9	—	—	0,9	
(215)	694,0	693,8	s	22	
(621)	701,6	—	—	0	
(701)	702,4	—	—	0	

hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(603)	712,4	—	—	1,1
(040)	716,8	716,8	s—d	32
(305)	718,4			30
(432)	719,8	—	—	0
(504)	726,3	—	—	1,2
(523)	739,2	739,3	ss—d	8,4
(333)	744,6			6,0
(711)	747,2	—	—	2,3
(141)	754,4	—	—	1,4
(613)	757,2	757,5	ss—d	8,7
(315)	763,2			12
(514)	771,1	—	—	0
(240)	772,2	—	—	0
(622)	772,8	773,8	m	6,8
(531)	773,2			35
(702)	773,7			66
(424)	780,8	—	—	2,0
(125)	786,8	—	—	4,5
(241)	796,0	796,0	sss—d	8,7
(134)	797,1			3,0
(042)	811,8	—	—	0
(405)	815,4	815,4	ss	22
(712)	818,5	—	—	0,8
(142)	825,7	826,1	s—d	59
(225)	828,4			15
(433)	838,6	838,4	s	15
(234)	838,6			59
(532)	844,5	844,3	s	74
(006)	855,0	—	—	0,7
(415)	860,2	—	—	0
(341)	865,2	865,2	s	73
(242)	867,2	—	—	0,8
(106)	869,0	869,2	sss—d	32
(604)	878,6	878,5	sss—d	40
(721)	881,6	—	—	0
(800)	882,4	—	—	15
(623)	891,6	—	—	2,8
(703)	892,4	—	—	0
(325)	897,6	897,8	ss—d	89
(630)	901,8			38
(524)	905,5	—	—	3,6
(801)	906,2	—	—	0
(334)	907,9	—	—	4,2
(206)	910,4	—	—	4,5
(116)	913,7	913,5	ss	71
(614)	923,4	924,0 bis 927,0	s—d	82
(631)	925,6			22
(810)	927,2			46
(342)	936,5	—	—	1,0

hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(713)	937,2	937,3	ssss	18
(440)	938,4	—	—	2,2
(505)	940,0	—	—	2,0
(143)	944,4	—	—	0
(811)	951,0	953,2	m^+	27
(722)	952,9			275
(216)	955,2	—	—	0
(441)	962,2	962,3	m	119
(533)	963,2			62

Huschka beobachtet[8]. Im Dreistoff: Ti—Al—Si, dessen Beschreibung in Kürze ausführlich erfolgen soll, konnte, ähnlich wie bei früher untersuchten Me—Al—Si-Systemen, diese ternäre Phase auf dem Schnitt: $TiSi_2$—TiAl (2) gefunden werden; ihr homogener Bereich ist durch die Formel $TiAl_{0,3-0,6}Si_{1,7-1,4}$ gekennzeichnet. Es handelt sich demnach quasi um eine durch Aluminium stabilisierte zweite Modifikation des Titandisilicids. Diese Auffassung ist um so berechtigter, als sich zeigen läßt, daß die ternäre Phase in einer $ZrSi_2$-Struktur bzw. in einem ganz eng dazu verwandten Typ kristallisiert. Die Auswertung einer Pulveraufnahme kann einwandfrei wie $ZrSi_2$ indiziert werden, jedoch mit dem geringfügigen Unterschied, daß die *a*- und *c*-Achse gleich groß sind. Die Zelle ist demnach tetragonal bzw. pseudotetragonal. Die Gitterkonstanten lassen sich recht genau bestimmen, und zwar ist: $a = c = 3{,}58_3$ und $b = 13{,}49$ kX. E. auf der $TiSi_2$-reichen Seite, während an der Al-reichen Grenze dieser Kristallart: $a = c = 3{,}61_1$ kX. E. bei gleich großer *b*-Achse gemessen wird. Es ändern sich also nur die kurzen Achsen, dagegen konnte im gesamten homogenen Bereich keinerlei Aufspaltung bezüglich der *a*- bzw. *c*-Achse beobachtet werden. Aus diesem Grund ist die Annahme, daß hier bereits eine tetragonale Symmetrie vorliegt, mehr als wahrscheinlich. Schon eine Intensitätsrechnung mit den Parametern von $ZrSi_2$[6] ergibt befriedigende Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten.

Auf die nahe Verwandtschaft zwischen dem $TiSi_2$- und dem $ZrSi_2$-Typ wurde bereits früher aufmerksam gemacht und im System: Ti—Zr—Si gezeigt, daß $ZrSi_2$ bis fast 60 Mol% $TiSi_2$ (bei 1300° C) aufnimmt[9]. Dabei gehen die ebenen Bauelemente von $TiSi_2$ in gebuckelte über, was also bei teilweisem Ersatz sowohl von Ti durch Zr als auch von Si durch Al erfolgt.

[8] *H. Nowotny* und *H. Huschka*, Mh. Chem. **88**, 494 (1957).

[9] *H. Nowotny*, *R. Machenschalk*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 241 (1954).

P. G. Cotter, J. A. Kohn und *R. A. Potter*[10] haben eine $ZrSi_2$-Struktur in aluminothermisch hergestellten Ti—Si-Legierungen festgestellt. Man sieht, daß es sich offensichtlich um die von uns ermittelte Phase handelt, da die Gitterparameter dieser Autoren mit: $a = 3{,}62$; $b = 13{,}76$ und $c = 3{,}60$ Å nur wenig von unseren Werten abweichen. Demnach ist der C 49-Typ auch dort durch Aluminium[10] stabilisiert.

Die Phase $MoAl_{1,3}Si_{0,7}$. Über Teilergebnisse im System: Mo—Al—Si wurde bereits berichtet[11]. Dieser Dreistoff besitzt wegen der Heizleiterlegierungen auf $MoSi_2$-Basis mit Al-Zusatz seit einiger Zeit erhebliches Interesse[12]. Nicht weniger bedeutsam ist der Schnitt: $MoSi_2$—$MoAl_2$ vom strukturchemischen Standpunkt, indem nämlich im Anschluß an die sehr stabile Kristallart $Mo(Si, Al)_2$ mit C-40-Typ nach der $MoAl_2$-Seite zu noch eine weitere $Mo(Al, Si)_2$-Phase ermittelt werden konnte. Diese steht sowohl mit $Mo(Si, Al)_2$ mit C-40-Struktur wie auch mit $MoAl_2$ im Gleichgewicht. Im Gegensatz zur obigen ternären Phase weist aber die neue ternäre Kristallart nur einen kleinen homogenen Bereich auf und dürfte sich peritektisch aus „C-40" und Schmelze bilden.

Wie schon an den verschiedenen Me—Al—Si-Systemen erkannt wurde, bewirkt eine Absenkung der V. E. K. durch Austausch Si gegen Al eine Änderung der Disilicid-Struktur; sie sollte gegenüber dem $MoSi_2$- und C 40-Typ noch mehr nach der 4a-Gruppe zu liegen kommen. Tatsächlich hat die $MoAl_{1,3}Si_{0,7}$-Phase TiS_2-Struktur, wie aus Tab. 2 klar hervorgeht. Als Gitterkonstanten findet man nach Indizierung einer Pulveraufnahme:

$$a = 8{,}23_9 \text{ kX. E.}$$
$$b = 4{,}78_3 \text{ kX. E.}$$
$$c = 8{,}75_8 \text{ kX. E.}$$

Dabei sieht man den systematischen Gang des Achsenverhältnisses $c/a \approx c/b\sqrt{3}$, das von $TiSi_2$ über $NbAl_{0,6}Si_{1,4}$ nach $MoAl_{1,3}Si_{0,7}$ zunimmt ($1{,}03_3$, $1{,}04_5$, $1{,}06_3$). Die Intensitätsrechnung steht in vollkommener Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Es wurden allerdings zum Vergleich die Intensitäten von der praktisch gleich streuenden $NbAl_{0,6}Si_{1,4}$-Phase herangezogen.

Demnach erfährt die früher ausgesprochene Regel über die Strukturklasse der Disilicide eine weitere Stütze, indem hohe V. E. K. den $MoSi_2$-Typ, geringe V. E. K. den $TiSi_2$-Typ bevorzugt. Man kann in dieser Richtung noch einen Schritt weiter gehen[13]. Der $ZrSi_2$-Typ vermittelt

[10] *P. G. Cotter, J. A. Kohn* und *R. A. Potter*, J. Amer. Ceram. Soc. **39**, 11 (1956).

[11] *H. Nowotny* und *C. Brukl*, Mh. Chem. **91**, 313 (1960).

[12] *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Powder Metallurgy No. 1 und 2; 145 (1958).

[13] *H. Nowotny* und *E. Parthé*, Planseeber. **2**, 34 (1954).

Tabelle 2. Auswertung eines Pulverdiagramms einer Mo—Al—Si-Probe, mit 33 At% Mo, 43,6 At% Al und 23,4 At% Si, Phase $MoAl_{1,3}Si_{0,7}$ mit C 54-Typ. Cr-K_α-Strahlung

hkl	$\sin^2\vartheta$ beobachtet	$\sin^2\vartheta$ berechnet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet für Nb(Si, Al)$_2$
(111)	0,0947	0,0914	m	76,5
(202)	1465	1451	ms	38,7
(113)	2318	2297	s	22,1
(311)	2489	2474	sst	100,0
(004)	2747	2726	m	37,0
(022)	2982	2966	mst$^+$	69,6
(220)	3082	3055	s	13,7
(400)		3082		6,7
(313)	3862	3837	mst	50,8
(115)	5040	5023	ss	7,1
(131)	5540	5505	s$^+$	6,9
(511)		5554		6,9
(224)	5794	5781	ms	11,6
(404)		5806		5,8
(422)	6048	6046	ss	11,7
(315)	6563	6563	m	30,1
(133)	6909	6868	s	6,1
(513)		6917		6,2
(206)		6903		6,3
(331)	7050	7045	m	31,0
(602)	7608	7611	m$^-$	29,7
(333)	8413	8408	st	36,1
(026)		8418		38,5
(040)	9141	9141	m	23,1
(117)		9112		11,1
(620)	9219	9215	st$^+$	49,4
(135)	9605	9594	s	13,8
(515)		9643		14,8

durch die gebuckelten Silicium-Netze bereits zu den räumlichen Si-Netzstrukturen, wie sie bei den Disiliciden der Lanthaniden und Actiniden auftreten. In diesem Sinne wäre dann auch der $ZrSi_2$-Typ bei $Ti(Al, Si)_2$ zu verstehen. Es ist interessant, diese Strukturklasse noch weiter zu verfolgen: So treten bei den seltenen Erdmetall-Disiliciden die großen S. E.-Atomionen immer stärker aus dem Si-Verband heraus, wie es ja bei $ZrSi_2$ bereits angedeutet ist. Im Falle von $CaSi_2$ sind die gebuckelten Si-Netze bereits für sich isoliert.

Weitere Me—Al—Si-Systeme sind derzeit Gegenstand diesbezüglicher Untersuchungen.

Diese Untersuchung entstand durch teilweise Unterstützung des US-Governments, Contract No. 91-591 EUC-1487.

Über das Scandiumcarbid

Von

H. Nowotny und **Helga Auer-Welsbach**

Aus dem Physikalisch-chemischen und dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 19. April 1961)

Aus metallischem Scandium und Graphit bildet sich ein Scandiumcarbid mit B 1-Struktur. Das früher beschriebene Scandiumcarbid, welches durch Carburieren des Oxyds gewonnen wurde, ist somit bestätigt. Dies gilt auch für den Gitterparameter.

In einer vorangegangenen Mitteilung[1] konnte gezeigt werden, daß sich beim Carburieren von Sc_2O_3 ein Scandiumcarbid mit B 1-Struktur bildet. Auch alle übrigen Beobachtungen, wie z. B. der Vergleich des Gitterparameters mit jenen von ScN oder TiC, ferner die Abnahme der Gitterkonstante bei nicht vollständig carburierten Produkten infolge der möglichen Bildung eines Carboxyds, wiesen auf das Bestehen von ScC mit NaCl-Typ.

Es wurde in der Folge versucht, das Scandiumcarbid unmittelbar aus den Komponenten herzustellen. Das verwendete Scandium-Metall stammte von Light and Co. Ltd., London, und lag in Form blanker kleinkristalliner Drusen vor. Diese wurden mechanisch zerteilt und mit der äquivalenten Menge an Kohlenstoff (Pulver einer Spektralkohle) verpreßt. Der Preßling (ca. 0,1 g) befand sich in einer zweiteiligen Kapsel aus Spektralkohle. Diese Kapsel (5×11 mm) mit einer lichten Weite von 1 mm wurde, mit Graphitpulver verpackt, in einem Graphitfingertiegel auf ca. 2500° C gebracht (etwa 3 Min. im Hochfrequenzofen). Nach Beendigung zeigte sich die Kapsel unversehrt und ließ sich leicht öffnen. Der Preßling war gesintert bzw. zusammengeschmolzen und hatte noch metallisches Aussehen.

[1] *H. Auer-Welsbach* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **92**, 198 (1961).

Die so gewonnene Probe wurde röntgenographiert; die Auswertung des Pulverdiagramms geht aus Tab. 1 hervor. Obgleich das Produkt nicht völlig homogen ist, lassen sich die meisten und vor allem kräftigsten Linien mühelos mit einer B 1-Struktur identifizieren. Die Gitterkonstante errechnet sich in vollem Einklang mit dem durch Carburieren von Sc_2O_3 gewonnenen Carbid zu: $a_w = 4{,}50$ kX. E. Demnach liegt eindeutig ein Scandiumcarbid vor, dem die Zusammensetzung ScC zugeordnet werden muß. Das durch direkte Vereinigung erhaltene ScC war, nach dem merk-

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von Scandiumcarbid, Cu-Kα-Strahlung

Int. gesch.	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$ ber.	Index	Phase
m	52,9	52,8	(0002)	(Graphit)
st	87,4	87,6	(111)	ScC
sss	93,4	93,4	(1011)	Sc
st+	117,0	116,8	(200)	ScC
st	233,6	233,6	(220)	ScC
sss	301,4	301,5	(1122)	Sc
sss	309,5	309,7	(2021)	Sc
m	320,8	321,2	(311)	ScC
m	350,5	350,4	(222)	ScC
sss	446,0	445,5	(1122)	C (Graphit)
ms	466,9	467,2	(400)	ScC
mst	583,4	584,0	(420)	ScC
m	700,2	700,8	(422)	ScC
ms	788,2	788,4	(511) (333)	ScC
ms	934,7	934,4	(440)	ScC

lichen Intensitätsabfall der Linien bei hohem Glanzwinkel zu schließen, etwas weniger gut kristallisiert als die aus Oxyd gewonnenen Sc-Carbide bzw. Carboxyde. Dies dürfte aber lediglich mit der relativ kurzzeitigen Erhitzung zusammenhängen. Tatsächlich liegt neben ScC noch etwas freies Scandium und Graphit vor, wie Tab. 1 erkennen läßt. Gegenüber dem seinerzeitigen Carburierungsprodukt war aber nunmehr der Anteil an freiem Kohlenstoff (Graphit) ungleich geringer. Bei einem zweiten analogen Ansatz war die Kapsel nach Entnahme zugeklebt und mußte aufgeschliffen werden; das daraus isolierte Reaktionsprodukt enthielt wieder hauptsächlich ScC mit dem gleichen Gitterparameter wie oben. Daneben lag aber mehr freies Scandiummetall als beim ersten Versuch und wieder etwas Graphit vor; außerdem traten im Röntgenogramm Linien von Sc_2O_3 zutage. Das Oxyd dürfte jedoch erst nachträglich beim Aufschleifen entstanden sein, weil auch die Gitterkonstante nicht für die Existenz eines Carboxyds spricht, wie es beim Carburieren von Sc_2O_3 entsteht[1]. Zwei äußerst schwache Linien konnten bisher noch nicht

identifiziert werden. Während das durch Carburieren von extrem reinem Sc_2O_3 erhaltene Produkt gegen Feuchtigkeit bemerkenswert stabil war, neigte das aus Metall hergestellte Carbid stark zum Zerrieseln. Dies dürfte in erster Linie auf die Anwesenheit von S. E.-Metallen, wie insbesondere Yb, zurückgehen.

Die chemische Analyse war bei einigen Produkten wegen dieser Zerrieselung nicht genau durchführbar, weil dabei die Hydroxydbildung unter Abspaltung von Kohlenwasserstoffen berücksichtigt werden muß. Es zeigte sich jedoch an kompakten Proben, daß die Zusammensetzung des Carbids ziemlich genau ScC entspricht.

In der Klasse der Metall-Metalloid-Verbindungen schließt sich Scandium offensichtlich stärker jenen von Titan, Zirkonium, Vanadium usw. an als an die entsprechenden Erdalkaliverbindungen; dies kann auch erwartet werden, ist doch Scandium das erste Übergangsmetall der 3. Periode. In den Reihen: ScC—TiC—VC_{1-x} bzw. ScN—TiN—VN nehmen die Gitterparameter in gleicher Weise ab, wie die Metallradien bzw. deren dreiwertige Ionenradien. Tab. 2 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

Tabelle 2. Gitterkonstanten von Monocarbiden (-nitriden und -oxyden) in kX.E.

ScC	TiC	VC*
4,50	4,32 ($4{,}31_5$)**	4,23[2] (4,16)*
ScN	TiN	VN
4,40	$4{,}23_5$	4,13
ScO	TiO	VO
?	$4{,}16_5$	4,08

* VC tritt normalerweise mit starkem C-Defekt auf.
** Die Angaben für maximalen C-Gehalt streuen merklich.

Das Radienverhältnis R_C/R_{Sc} weist darauf hin, daß eine Dicarbidbildung ähnlich wie bei Lanthaniden und Actiniden, die durchweg kleinere R_C/R_{Me}-Werte besitzen, bei Scandium nicht sehr wahrscheinlich ist. Während bei ScN die Komplettierung von Achterschalen noch eine Grundlage zur Deutung bildet[3], ist eine solche beim Monocarbid des Scandiums nicht möglich. Mit maßgebend für die Bindungsverhältnisse dürfte hier bereits das *d*-Elektron sein. Es ist geläufig, daß die Monocarbide der 4a-Gruppe in einem zum Teil erheblichen Homogenitätsbereich auftreten, der sich stets nach der Seite eines Kohlenstoffdefektes erstreckt und das streng stöchiometrische Verhältnis nicht immer einschließt. Die entsprechende Halbelektronenbildung im Sinne von *R. E.*

[2] Nach *G. W. Samsonow* und *Ja. S. Umanskii*, Hochschmelzende Metalle (russ.). Wissenschaftl. Technischer Verlag, Moskau 1957.
[3] *W. Hume-Rothery*, Phil. Mag. [7] **44**, 1154 (1953).

Rundle[4] wird naturgemäß dabei schwächer, aber ein $TiC_{0,75}$ wäre elektronisch mit ScC vergleichbar. ScC ist auch in mancher Hinsicht mit ZrC ähnlich. Die Radien R_{Sc} und R_{Zr} bzw. R_{Sc}^{3+} und R_{Zr}^{4+} unterscheiden sich nur ganz wenig, ebenso ist auch der Wert für die Elektronegativität nur wenig verschieden. Der Fall liegt analog wie bei TiC und TiN, indem beim Nitrid statt eines Unterschusses in der Komplet-

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von (Si, Ti) C; Cu-Kα-Strahlung

Int. gesch.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	Index	Phase
sss	52,9	52,8	(0002)	C (Graphit)
sss	72,3	72,1	(1010)	Sc
sss	85,5	85,2	(0002)	Sc
st	93,4	93,6; 93,4	(111) (1011)	(Sc, Ti) C; Sc
ms	109,2	108,2	(002)	Ti
st	124,9	124,8	(200)	(Sc, Ti) C
sss	144,0	—	Fremdlinie	(ev. C)
st	250,0	249,6	(220)	(Sc, Ti) C
sss	263,7	263,8	(1013)	Sc
sss	309,5	319,7	(2021)	Sc
m	343,8	343,2	(311)	(Sc, Ti) C
s	374,0	374,4	(222)	(Sc, Ti) C
m	392,6	—	Fremdlinie	
sss	500,0	499,2	(400)	(Sc, Ti) C
m	593,7	592,8	(331)	(Sc, Ti) C
m	624,0	624,0	(420)	(Sc, Ti) C
m	648,5	748,8	(422)	(Sc, Ti) C
ss	842,3	842,4	(511) (333)	(Sc, Ti) C

tierung ein Überschuß besteht. Im übrigen hat *H. Bilz*[5] auf Grund einer wellenmechanischen Modellberechnung die hohe Stabilität einer mittleren VEK. 4,5 (z. B. HfC—TaC)[6] in den Vordergrund gerückt, die im übrigen auch mit Vorstellungen von *D. A. Robin*[7] gut vereinbar ist. Indessen ist offensichtlich der Gesamtbereich stabiler B 1-Phasen mit typischem Hartstoffcharakter genügend breit, also von ScC bis „MoC"[8] entsprechend einer VEK. von 3,5 bis 5.

Es sei hier erwähnt, daß insbesondere mit ScC, ScN und dem damit isoelektronischen CaO ein allmählicher Übergang zum rein polaren Typ

[4] *R. E. Rundle*, Acta Crystallogr. **1**, 180 (1948).
[5] *H. Bilz*, Z. Phys. **153**, 338 (1958).
[6] Vgl. *H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl* und *E. Rudy*, Mh. Chem. **90**, 669 (1959).
[7] *D. A. Robin*, Powder Metallurgy Nr. 1/2, 172 (1958).
[8] *E. Rudy* und *F. Benesovsky*, unveröffentlicht.

erfolgen muß. In diesem Zusammenhang sei auf die frühere Überlegung hingewiesen, wobei viele Nitride[9] und auch Carbide[10] durch Annahme eines Aufbaues gemäß $Me^{3+}N^{3}$ (C^{3-}) die Gitterenergie in befriedigender Weise zu berechnen erlauben. Von Interesse ist es daher, das Verhalten von ScC und ScN mit anderen Monocarbiden und -Nitriden zu studieren, um Aufschluß in der Frage der bestehenden Bindungssysteme zu bekommen.

Ein Ansatz gemäß Sc(25)Ti(25)C(50 At%) wurde deshalb unter den oben erwähnten Bedingungen hergestellt, wobei reiner Titanschwamm als Ausgangsmaterial diente; lediglich die Erhitzungsdauer im Hochfrequenzofen wurde auf etwa 5 Min. ausgedehnt. Das erhaltene Produkt läßt sich wieder als B 1-Gitter identifizieren, wenn auch im Röntgenogramm daneben einige wenige schwache Linien von metallischem Sc und Ti sowie von Graphit vorkommen. Der Gitterparameter errechnet sich aus der in Tab. 3 gegebenen Auswertung zu: $a_{kr} = 4.37$ kX. E., was einer Mischphase $(Sc_{0,25}Ti_{0,75})C$ entspricht. Die Carburierung des Titans erfolgt offensichtlich leichter als jene von Scandium. Das untersuchte Produkt enthielt, wie Tab. 3 erkennen läßt, auch mehr freies Scandium. Demnach scheinen ScC und TiC weitgehend (wenn nicht vollkommen) mischbar zu sein.

[9] *E. C. Baugham*, Trans. Farad. Soc. **55**, 2025 (1959).
[10] *H. Nowotny*, Bull. Soc. Chim. [France] **1960**, 1881.

Der Dreistoff: Uran—Bor—Kohlenstoff

Von

L. Toth, H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und dem Metallwerk Plansee A. G. Reutte, Tirol

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 25. April 1961)

Der Dreistoff: U—B—C wird mittels heißgepreßter Proben (etwa 60 Ansätze) röntgenographisch untersucht. Mit Ausnahme von U_2C_3 wird in diesen Legierungen das Bestehen aller übrigen bereits bekannten Zweistoffverbindungen bestätigt. Im Dreistoffsystem tritt eine einzige ternäre Phase mit der ungefähren Formel UBC auf, die einen ausgedehnten homogenen Bereich besitzt. Diese Phase kristallisiert in der Raumgruppe D_{2h}^{17} und leitet sich in ihrem Aufbau vom CrB- bzw. $ZrSi_2$-Typ her. Die Lage der Uranatome wird genau bestimmt ($y_U = 0{,}132$ in 4c), Positionen von Bor und Kohlenstoff werden vorgeschlagen. Die ternäre Phase steht im Gleichgewicht mit: UC, UC_2, Kohlenstoff, UB_2 und UB_4.

Bisher lagen über dieses System keinerlei Angaben vor, wenn auch die Zweistoffe bereits ziemlich genau bekannt sind. In jüngster Zeit wurde uns jedoch ein Manuskript von *K. J. Matterson*, *H. J. Jones* und *N. C. Moore*[1] zugänglich, in dem das Bestehen einer ternären Phase UBC mit einer rhombischen Elementarzelle, jedoch ohne weitere Einzelheiten, mitgeteilt wird.

Heißgepreßte Legierungen, deren Zusammensetzung aus Abb. 1 ersichtlich ist, haben wir nach Glühung (einige Stdn.) bei 850 bzw. 1300° C röntgenographisch untersucht.

---

[1] *K. J. Matterson*, *H. J. Jones* und *N. C. Moore*, 4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, Juni 1961.

In dem Zweistoff: U—B konnten die Befunde aus der Literatur voll bestätigt werden. Es existieren UB_2[2,3], UB_4[3,4,5,6] und UB_{12}[3,5]; die dabei ermittelten Gitterparameter stehen mit den bekannten Angaben in vollem

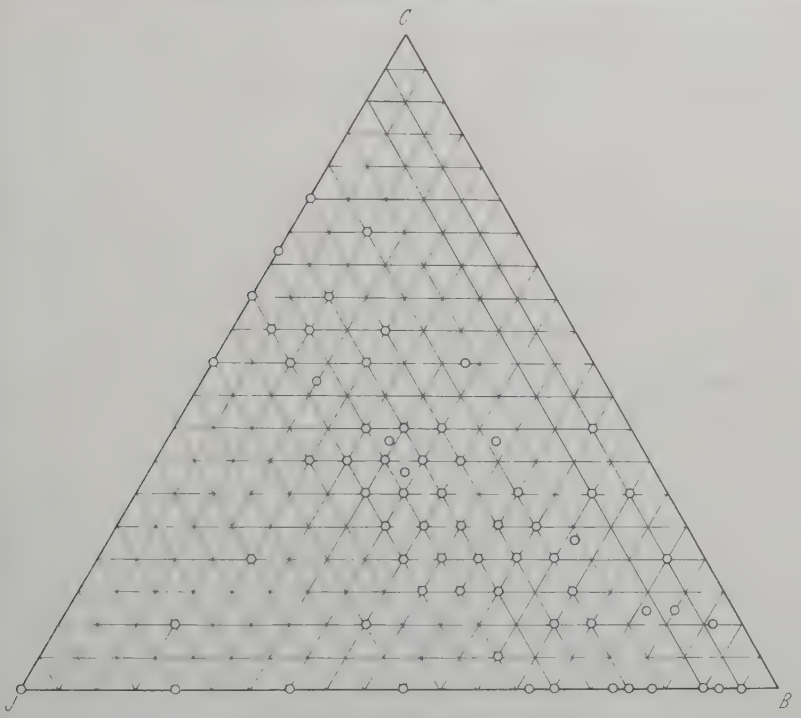


Abb. 1. Lage der hergestellten Proben

Einklang, Tab. 1. Hinsichtlich des Randsystems: U—C ist zu sagen, daß das Bestehen von UC[7,8] und UC_2[7,8,9,10] leicht nachweisbar ist. Dagegen

[2] *A. H. Daane* und *N. C. Baenziger*, U. S. Atomic Energy Comm., Publ. ISC **53** (1949).

[3] *F. Bertaut* und *P. Blum*, C. r. Lebdomad. Sé. Acad. Sci. [Paris] **229**, 666 (1949).

[4] *A. Zalkin* und *D. H. Templeton*, J. Chem. Phys. **18**, 391 (1950); Acta Cryst. **6**, 269 (1953).

[5] *P. Blum* und *F. Bertaut*, Acta Cryst. **7**, 81 (1954).

[6] *L. Brewer*, *D. L. Sawyer*, *D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*, J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 173 (1951); U. S. Atomic Energy Comm. Publ. 2823 (1950).

[7] *R. E. Rundle*, *N. C. Baenziger*, *A. S. Wilson* und *R. A. McDonald*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 99 (1948).

[8] *L. M. Litz*, *A. B. Garrett* und *F. C. Croxton*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1718 (1948).

[9] *M. D. Burdick*, *H. S. Parker*, *R. S. Roth* und *E. L. McGandy*, J. Res. Nat. Bur. Standards **54**, 217 (1955).

[10] *W. B. Wilson*, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 77 (1960).

konnten wir in den — wie oben beschrieben — hergestellten Legierungen keine Anzeichen für die Bildung von U_2C_3[11,12] finden. Es ist jedoch geläufig, daß die entsprechende peritektoide Reaktion nur schwer abläuft.

Tabelle 1. Gitterparameter von Uranboriden bzw. UC

Verbindung	Struktur	Literaturwerte der Gitterparameter	Eigene Werte in Å
UB_2	Hexagonal C32	$a = 3{,}136$ Å[6]	$a = 3{,}130$
		$c = 3{,}988$ Å	$c = 3{,}989$
UB_4	Tetragonal D1e	$a = 7{,}075$ Å[4,6]	$a = 7{,}075$
		$c = 3{,}979$ Å	$c = 3{,}980$
UB_{12}	Kubisch D2f	$a = 7{,}473$—$7{,}468$ Å[3,5]	$a = 7{,}472$
UC	Kubisch B1	$a = 4{,}951$ k.X.[7]	$a = 4{,}962$
		$a = 4{,}965$ Å	

Das Randsystem: Bor—Kohlenstoff wurde nicht neuerlich geprüft, doch gilt die Verbindung B_4C gesichert.

Der Dreistoff: U—B—C

Proben auf der Konjugationslinie: UB_2—UC bzw. solche, die noch reicher an Uran waren, ließen klar die Gleichgewichte: UB_2 + UC bzw. UB_2 + UC + U (Mk) erkennen; UB_2 und UC lösen sich ineinander nicht in röntgenographisch feststellbaren Mengen. Im Gebiete, das auf den pseudobinären Schnitt: UB_2—UC folgt, tritt nunmehr als beherrschende Kristallart die ternäre Phase „UBC" auf, was in Übereinstimmung mit den Angaben von *Matterson*, *Jones* und *Moore*[1] steht*. Es zeigte sich jedoch, daß diese Kristallart in einem ziemlich weiten Homogenitätsbereich stabil ist und mit UC, UC_2, Kohlenstoff, UB_2 sowie UB_4 im Gleichgewicht steht. Auch die übrige Aufteilung der Phasenfelder konnte auf Grund der Röntgenbefunde eindeutig ermittelt werden und geht aus Abb. 2 hervor. Es bestehen ferner die Zweiphasenfelder: UB_4 + Kohlenstoff, UB_4 + B_4C sowie UB_{12} + B_4C, von den Zweiphasenfeldern abgesehen, die sich unmittelbar an die Randsysteme anschließen.

Die Phase UBC

Mit der rhombischen Zelle[1] gelingt unschwer die Indizierung. Die von uns gemessenen Gitterparameter ergeben sich zu:

$a = 3{,}591$ Å $\quad b = 11{,}95$ Å $\quad c = 3{,}372$ Å

[11] *W. Mallet, A. F. Gerds* und *D. A. Vaughan*, J. Electrochem. Soc. **98**, 505 (1951); **99**, 197 (1952).

[12] *A. E. Austin* und *A. F. Gerds*, Battelle Mem. Inst. **1958**, 1272; Acta Cryst. **12**, 159 (1959).

* $a = 11{,}92$; $b = 3{,}587$ und $c = 3{,}379$ Å.

für eine C-reiche Legierung mit 25 At°$_0$ B und 40 At°$_0$ C, sowie

$a = 3{,}591$ Å $\quad b = 11{,}96$ Å $\quad c = 3{,}34_6$ Å

für eine C-arme Legierung (40 At% B, 25 At% C).

Ferner wurden noch die Gitterkonstanten an Proben mit der Zusammensetzung 30 At°$_0$ B, 40 At°$_0$ C und 35 At% B, 35 At°$_0$ C ermittelt; dabei findet man die Werte von: $a = 3{,}591$, $b = 11{,}92$, $c = 3{,}36_2$ bzw.

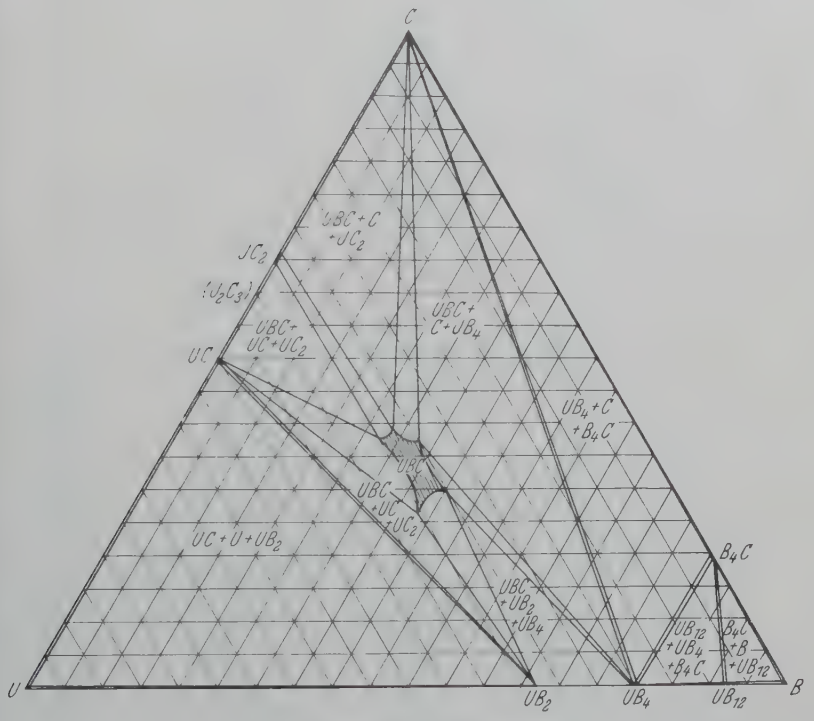


Abb. 2. Aufteilung der Phasenfelder

$3{,}59_8$, 11,97, $3{,}34_6$ Å. In der Hauptsache erfolgte eine Änderung der Zelle in der c-Achse, allerdings derart, daß den höheren Bor-Gehalten ein kleineres Volum entspricht. Eine Deutung dieses Sachverhaltes ist durch Annahme einer „Uranmonoborid"-Struktur möglich, deren Lücken mehr oder weniger vollständig durch Kohlenstoff aufgefüllt werden.

Mit einer interpolierten Dichte ($UC_2 + UB_2$) errechnet man $3{,}95 \approx 4$ Formelgewichte UBC in der Elementarzelle. Eine Durchmusterung der Reflexe führt zu folgenden Auslöschungen: (hkl) nur mit $h + k = 2$, ($h0l$) nur mit $l = 2n$ vorhanden, wodurch man zum charakteristischen Raumsystem: D_{2h}^{17} gelangt. Bereits das Muster des Pulverdiagramms,

ferner das Verhältnis der Gitterkonstanten, wie schließlich auch die Raumgruppe mit einem Formelgewicht von 4, weisen auf die große Ähnlichkeit der Atom-Anordnung von UBC mit jener der Monoboride

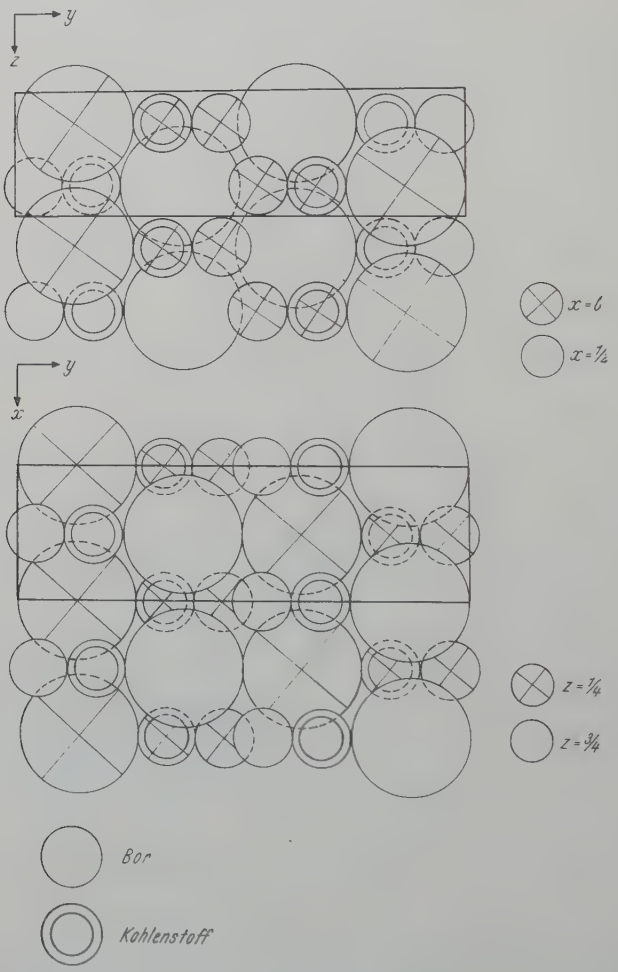


Abb. 3. Struktur der Phase UBC

vom CrB-Typ und noch mehr beim $ZrSi_2$-Typ hin. Tatsächlich ist es möglich, mit den gleichen Punktlagen, nämlich 4 *c*) 0 *y* 1/4; 0 *y* 3/4; 1/2 1/2 + *y* 1/4; 1/2 1/2 — *y* 3/4, einen Strukturvorschlag zu entwickeln. Da die Intensitäten praktisch von den schweren Uranatomen allein abhängen, läßt sich allerdings nur deren Parameter ermitteln. Im Falle des

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von UBC; Cu-K_α-Strahlung

(*hkl*)	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ berechnet	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ beobachtet	Intensität berechnet*	Intensität beobachtet
020	16,5	16,2	14,0	2
110	50,2	49,9	46,0	6
040	66,2	66,3	35,0	5
021	69,6	69,7	66,0	10
130	83,3	83,3	33,0	5
111	103,2	102,8	44,0	8
041	119,2	119,3	1,1	1—0
131	136,2	136,5	20,0	4
060	149,3	149,5	0,8	1—2
150	149,6		6,5	
200	189,0	184,4	8,4	1—2
220	201,1	202,5	1,1	6
061	202,0		13,0	
151	202,5		20,0	
002	212,0	211,9	6,5	1
022	237,8	—	0,1	—
170	249,1	249,8	8,0	4
240	250,2		9,8	
221	253,4	254,3	19,0	4
112	262,2	261,8	8,5	1
080	265,1	265,3	5,2	1—0
042	278,2	278,3	8,3	1—2
132	295,3	295,2	9,8	2
171	302,1	302,2	3,2	1
241	303,2		0,5	
081	317,9	317,9	0,8	1—0
260	333,0	333,4	0,4	1—0
062	361,2	361,7	0,4	1
152	361,5		3,1	
190	381,2	—	0,7	—
261	386,2	386,8	9,1	2
202	396,0	395,3	4,6	1
222	412,5	414,9	1,0	1
0100	414,4		3,9	
310	418,3	420,0	1,9	1—0
191	434,7	435,1	8,6	2
280	449,1	450,9	3,5	1—2
330	451,4		2,5	
172	461,7	461,8	6,2	2—3
242	462,1		7,5	
0101	467,5	471,9	3,0	1
311	471,5		4,1	
082	477,1	477,3	3,2	1—0
023	493,4	493,2	3,5	1
281	502,1	504,0	0,8	1
331	504,4		2,5	

* B und C sind nicht berücksichtigt.

(*hkl*)	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ berechnet	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ beobachtet	Intensität berechnet*	Intensität beobachtet
350	517,6	—	0,9	—
113	527,2	526,7	3,6	1
043	543,2	—	0,1	—
262	545,8	547,1	0,4	1
1110	547,6		2,8	
133	560,3	560,3	2,2	1—0
351	570,7	571,0	4,4	2
192	593,7		0,8	—
0120	596,6	599,1	1,0	1
2100	599,2		0,5	
1111	600,4		0,9	
370	617,2	617,9	2,3	1—0
063	626,2	629,0 ss	2,8	3—4
0102	626,4		0,6	
312	630,3		2,8	
153	636,5		4,4	
0121	649,6	650,3	0,8	2
2101	651,4		5,0	
282	661,1	662,1	5,3	2—3
332	663,4		3,0	
371	670,2	—	1,2	—
223	677,5	676,2	5,8	2
173	726,1	728,0	1,3	1—0
243	727,2		0,2	
352	729,6		1,8	
400	736,3	—	1,6	—
083	742,1	—	0,4	—
1130	746,2	—	0,2	—
390	749,8	—	0,4	—
420	752,7	—	0,0	—
1112	759,6	758,3	6,0	2
2120	780,6	779,6	2,5	1—0
1131	799,2	799,2	6,6	2
440	802,4	801,9	3,5	3—4
391	802,8		6,2	
421	805,8		7,1	
0122	808,6	809,5	2,7	3—4
263	810,2		6,7	
2102	810,4		1,3	
0140	812,1		0,6	
372	829,2	828,3	6,1	2
2121	833,6	833,2	2,0	1
004	848,0	847,3	2,0	1—0
193	858,7	857,8	7,1	3
024	864,5	—	0,0	—
0141	865,1	865,7	2,8	1—0
441	875,3	—	0,3	—
460	885,4	—	0,3	—

(*hkl*)	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ berechnet	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ beobachtet	Intensität berechnet *	Intensität beobachtet
0103	891,4		4,0	
313	895,2	894,4	5,4	3—4
114	898,2		4,6	
044	914,2		5,3	
3110	915,5	914,9	5,0	3—4
283	926,1		1,4	
333	928,4	926,4—933,9	4,5	4 sss
134	931,3		7,5	
461	938,6	938,2	12,2	3
402	948,2	947,6	7,3	2
1132	958,2	—	0,7	—
392	961,8	—	2,5	—
422	964,6	—	0,1	—
3111	968,5	972,5	1,8	3
1150	978,3		12,3	

Monoborids (CrB) ist der Metallparameter[13]: $y = 0{,}146$, bei $ZrSi_2$[14] dagegen 0,106. Es war deshalb ein dazwischen liegender Wert für UBC von vornherein wahrscheinlich. Mit $y_u = 0{,}132$ ergibt sich eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Interferenzen, wie Tab. 2 klar erkennen läßt.

Nachdem die relativ großen Metallatome fixiert sind, stehen für die Unterbringung der Bor- bzw. Kohlenstoffatome nicht allzu viele Möglichkeiten offen. Im Zusammenhang mit dem Monoboridtyp kann angenommen werden, daß eine B—B-Zickzack-Kettenbildung zumindest angedeutet sein wird. Daraus läßt sich der in Abb. 3 gezeigte Strukturvorschlag erstellen: $y_B = 0{,}465$ (gegenüber 0,440 bei CrB) und $y_C = 0{,}328$. Die Kohlenstoffe bilden dabei zusammen mit einem Bor ein Metalloidpaar, ähnlich wie die C_2-Paare in UC_2 oder ThC_2 usw. bekannt sind. In diesem Sinne ist die Bor—Bor-Wechselwirkung gemäß einem Abstand von 1,95 Å bereits als schwach anzusehen. Obige Anordnung steht im Einklang mit der Tatsache, daß bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt (homogener Bereich) infolge Auffüllung der Kohlenstoffplätze in 4 *c*) die *c*-Achse vergrößert wird. Eine Anordnung gemäß Doppelketten, wobei derselbe Abstand in der *c*-Achse bestehen würde, ist weniger wahrscheinlich.

Bor ist, wie bei den Boriden, wieder von einem trigonalen Metallprisma umgeben[4]. Der Kohlenstoff ist oktaedrisch umgeben, wobei jedoch neben 5 Metallatomen als sechster Ligand ein Bor-Atom auftritt. Die Nachbarschaft von Uran bezüglich Bor und Kohlenstoff entspricht einer K. Z. = 9. Die beiden Metallatome im Abstand von 3,58 Å weisen auf

[13] *R. Kiessling*, Acta Chem. Scand. **3**, 595 (1949).
[14] *H. Schachner, H. Nowotny* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. **85**, 1140 (1954).

eine schwache Bindung der Metallatome untereinander hin, woraus eine K. Z. von 11 für Uran resultieren würde. In Tab. 3 sind sämtliche Abstände angeführt.

Es wäre von Interesse, die Lage der Metalloidatome durch Neutronenbeugung zu prüfen, zumal hier die erste Bor-Kohlenstoff-Metall-Struktur vorliegt. Die Verknüpfung von Bor und Kohlenstoff ist bereits aus der Struktur von B_4C genau bekannt.

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) in UBC

U—U	3,58; 3,74
U—C	2,35; 2,40
U—B	2,57; 2,75
B—C	1,65
B—B	1,92

Im Dreistoff: Th—B—C bestehen nach den bisher vorliegenden Befunden mindestens 4 ternäre Kristallarten, wovon eine ebenfalls nahe der Zusammensetzung ThBC liegt. Ihre Struktur scheint zu den für UBC geltenden Bauprinzipien in engem Verhältnis zu stehen*. Über diese Untersuchungen, insbesondere über strukturchemische Ergebnisse, soll in der Folge berichtet werden.

Diese Arbeit kam mit teilweiser Unterstützung des US-Governments, Contract No. 91-591 EUC-1487, zustande.

* Einer weiteren ternären Phase kommt die Formel ThB_2C zu. Sie kristallisiert hexagonal mit den Gitterkonstanten: $a = 3{,}872$ und $c = 3{,}812$ Å. Es ergibt sich ein (1) Formelgewicht in der Elementarzelle; die Thorium-Atome liegen in der Punktlage: 000. Die Struktur dürfte sich vom C 32-Typ herleiten.

Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 2. Mitt.

Kurze Mitteilung

Von

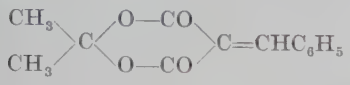
Gertrude Adametz, J. Swoboda und **F. Wessely**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

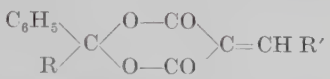
(Eingegangen am 10. Mai 1961)

In einer vor einiger Zeit erschienenen Arbeit haben wir beiläufig mitgeteilt, daß sich die Verbindungen I-III in Gemischen von organischen Lösungsmitteln und Wasser wie einprotonige Säuren titrie-

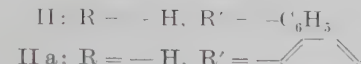
ren lassen[1] und beim Ansäuern zum größten Teil wieder regenerierbar sind.



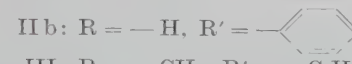
I



II: R = —H, R′ = —C_6H_5



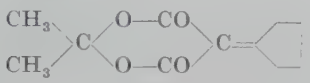
IIa: R = —H, R′ = —C_6H_4—NO_2



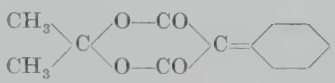
IIb: R = —H, R′ = —C_6H_4—OCH_2COOH

III: R = —CH_3, R′ = —C_6H_5

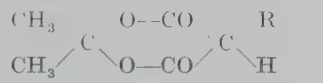
Diese Versuche haben wir an I, II und einigen anderen Verbindungen IIa, IIb, IV, V nachgeprüft und durch Bestimmung der pK′-Werte* einiger solcher Verbindungen ergänzt.



IV



V[2]



VI: R = —H (*Meldrum*-Säure)
VIa: R = —$CH_2C_6H_5$

Auch diese Verbindungen lassen sich wie einprotonige Säuren (IIb zweiprotonig) titrieren und werden beim Ansäuern zum größten Teil regeneriert. Wir verfolgten den Titrationsverlauf potentiometrisch in einer Mischung von Methanol-Wasser (60:40) bei der Titration mit 0,1 n NaOH im gleichen Lösungsmittelgemisch.

Aus den gefundenen Potentialen des Halbäquivalenzpunktes ermittelten wir an Hand einer Eichkurve (mV beim Halbäquivalenzpunkt gegen pK), die mit Verbindungen bekannter pK-Werte (z. B. Essigsäure) unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurde, die nachstehend angegebenen pK′-Werte. Die Tabelle zeigt, daß die darin angeführten Verbindungen stärkere Säuren sind als Essigsäure (pK = = pK′ = 4,76).

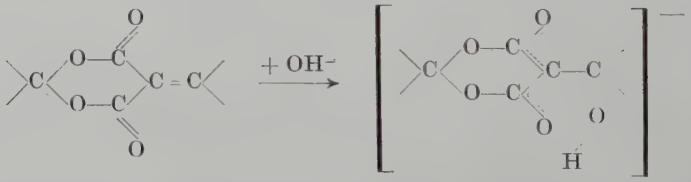
[1] *J. Swoboda, J. Derkosch* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **91**, 188 (1960).
[2] *H. R. Snyder* und *C. W. Kruse*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1942 (1958).
* Da pK-Werte definitionsgemäß auf wäßrige Lösungen bezogen sind, wir unsere Zahlen aber in teilweise nichtwäßrigem Medium ermittelten, sollen sie als pK′-Werte bezeichnet werden. Sie sind mit den pK-Werten identisch, wenn sich die Acidität der von uns verwendeten Eichsubstanzen beim Übergang von Wasser zu unserem Titrationsmedium in gleichem Maße ändert wie die unserer untersuchten Verbindungen.

Bei den Verbindungen I, II, III, IV und V muß auf jeden Fall die Erklärung für die beobachtete Acidität eine andere sein als für die Verbindungen VI und VIa. Diese besitzen ein acides H, die erst-

Verbindung	pK′
I	4,5
V	4,1
VI	4,0
VIa	ca. 3,6

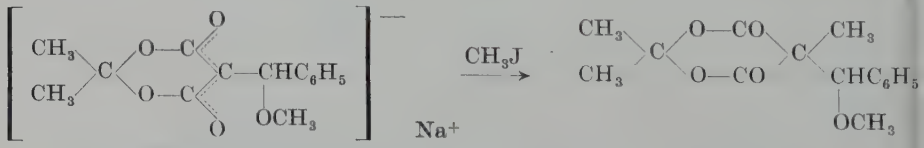
genannten nicht, dementsprechend sind bei ihnen auch die *Zerewitinoff*-Werte 0. Benzalmalonsäure-dimethylester läßt sich erwartungsgemäß unter vergleichbaren Bedingungen nicht titrieren. Es muß also die hohe Acidität der Säuren I—V ebenfalls mit dem starren Bau des Moleküls in Zusammenhang stehen, wie wir[1] und neuerdings auch wieder *Eistert* und *Geiss*[3] für die Verbindung VI in Anlehnung an die Anschauungen von *Schwarzenbach* und *Felder*[4] angenommen hatten.

Wir wollen das bei der Bindung des OH^- an I entstehende Ion VII wie unten angegeben formulieren.



VII

VII weist das gleiche mesomere System auf wie das aus VI entstehende mesomere Anion und erfährt möglicherweise noch eine weitere Stabilisierung durch H-Brückenbindung. Diese Formulierung findet eine weitere Stütze in der Isolierung eines Anlagerungsproduktes aus I und Natriummethylat (VIII), das mit CH_3J die Verbindung IX ergibt.



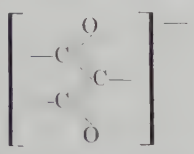
VIII IX

Ferner weist das UV-Spektrum von I in neutraler oder schwach saurer Lösung ein Maximum bei 320 mμ auf, während eine alkalische

[3] *B. Eistert* und *F. Geiss*, Ber. dtsch. chem. Ges. **94**, 929 (1961); vgl. auch *B. Eistert* und *F. Geiss*, Tetrahedron **7**, 1 (1959).

[4] *G. Schwarzenbach* und *E. Felder*, Helv. Chim. Acta **27**, 1701 (1944).

Lösung von I ein Maximum bei 262 mμ, das für das System charakteristisch zu sein scheint[3], zeigt. Daß die C=C-Bindung in I an der Anlagerung des HO beteiligt sein dürfte, geht auch daraus hervor,



daß eine Lösung von I in überschüssigem Alkali nicht katalytisch (Pd—C, Methanol) hydrierbar ist. Die obige Formulierung für VII ist auch mit quantenchemischen Berechnungen, die Herr Dr. *O. E. Polansky* ausgeführt hat und über die er in Kürze berichten wird, in voller Übereinstimmung[5].

Wir haben auch die Reaktion von I mit CH_2N_2 untersucht. Die Verbindung zeigt ein völlig anderes Verhalten als VI. Eine methanolische Lösung von I entwickelt mit ätherischer CH_2N_2-Lösung sowohl bei $-70°$ als auch bei Raumtemperatur stürmisch N_2. Wir haben bisher aus solchen Ansätzen zwei kristallisierende Verbindungen rein dargestellt. Bei $-70°$ entsteht eine Verbindung A der Formel $C_{14}H_{14}O_4$, bei Raumtemperatur eine Verbindung B der Formel $C_{15}H_{16}O_4$. Beide Verbindungen verhalten sich nicht mehr als Säuren, sondern verbrauchen 2 Mol Alkali unter Verseifung der Esterbindungen; es entstehen zwei Dicarbonsäuren. Für A ist eine Cyclopropanstruktur, für B eine Cyclobutanstruktur in Betracht zu ziehen. Die restlichen, noch nicht aufgetrennten Reaktionsprodukte enthalten nur sehr wenig N, wie es bei Bildung größerer Mengen von Pyrazolinderivaten nicht zu erwarten wäre.

[5] *O. E. Polansky*, Mh. Chem. **92**, im Druck.

Untersuchungen an Germanaten

Vorläufige kurze Mitteilung

Von

Penelope Papamantellos und **A. Wittmann**

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Universität und der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 15. Mai 1961)

Bei Variation der Herstellungsbedingungen für Alkali- und Thalliumgermanate stellte sich in Fortführung früherer Untersuchungen[1] heraus,

[1] *A. Wittmann* und *P. Papamantellos*, Mh. Chem. **91**, 855 (1960).

daß weitere wasserfreie Germanate existieren, deren Bildung und Stabilität von der Natur des Metallions nicht unwesentlich abhängen. Neben der ausführlich beschriebenen Gruppe von Tetragermanaten $Me_2Ge_4O_9$ (Me = Na, K, Rb) und jener der Enneagermanate $Me_4Ge_9O_{20}$ (Me = Na, K) konnte nunmehr eine weitere Klasse von isotypen Germanaten gefunden werden, welchen die Formel $Me_2Ge_5O_{11}$ (Me = K, Rb, Cs, Tl) zukommt.

Diese Pentagermanate wurden zum Teil ähnlich wie die Tetra- und Enneagermanate direkt durch Zusammenschmelzen von Carbonat bzw. Oxyd (Tl_2O) und GeO_2 im Verhältnis Me/Ge = 2/5 gewonnen. Die im Falle der Kaliumverbindung auftretende Glasbildung wird erst durch Temperung oberhalb 500° C aufgehoben; das anfallende Produkt erwies sich als heterogen und enthielt neben dem Pentagermanat auch Enneagermanat in wechselnden Mengen. Es sei bemerkt, daß bei Ansätzen $Na_2O/GeO_2 = 1:5$ in den langsam erstarrten Schmelzen stets nur Tetragermanat neben freiem GeO_2 nachgewiesen wird. Unter gleichen Bedingungen erhält man auch kein isotypes Lithiumpentagermanat.

Die Entstehung wasserfreier Germanate aus hydratisierten Verbindungen, insbesondere zeolithischen Germanaten[2,3], wurde ebenfalls weiterverfolgt. Das durch Entwässerung des Rubidium-Zeoliths $Rb_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ bei etwa 610° gebildete Germanat[1] wurde als $Rb_2Ge_5O_{11}$ identifiziert; Endprodukt nach weiterer thermischer Behandlung des Zeoliths ist das Tetragermanat $Rb_2Ge_4O_9$. Dagegen bildet sich aus dem Cäsium-Zeolith nach Wasserabbau das sehr stabile Pentagermanat, während ein Tetragermanat nicht existiert. Durch Dehydratisieren der zeolithischen Na- und K-Verbindung entstehen nicht die isotypen Pentagermanate, sondern Na- und K-Enneagermanat, während im Falle des Li- und Tl-Zeoliths neue, bisher nicht identifizierte, wasserfreie Germanate gebildet werden.

Die Pentagermaniumsäure sowie ihre Salze werden in der Literatur öfters diskutiert[4–6], insbesondere postulierten *A. Tchakirian* und *G. Carpéni*[7] bzw. *A. Tchakirian* und *W. Wallace*[8] ein stabiles Kalium- und Thalliumpentagermanat. *G. Carpéni, Y. Hamann, J. Haladjian* und *G. Périnet*[9] haben kürzlich die Bildung des Kaliumpentagermanats in Lösungen erneut untersucht. Das von diesen Autoren unter der Bezeichnung $K_2Ge_5O_{11} \cdot aq$ (früher als $K_2Ge_5O_{11}$ angeführt[7]) wiedergegebene Pulver-

[2] *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **85**, 558 (1954).
[3] *A. Wittmann* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **87**, 654 (1956).
[4] *R. Schwarz* und *E. Huf*, Z. anorg. Chem. **203**, 188 (1931).
[5] *G. Carpéni*, Bull. Soc. chim. France **1948**, 629.
[6] *D. A. Everest* und *J. E. Salmon*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 2438.
[7] *A. Tchakirian* und *G. Carpéni*, C. r. acad. sci. Paris **226**, 1094 (1948).
[8] *A. Tchakirian* und *W. Wallace*, Bull. Soc. chim. France **1954**, 1067.
[9] *G. Carpéni, Y. Hamann, J. Haladjian* und *G. Périnet*, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1903.

diagramm entspricht jedoch nicht jenem des von uns gefundenen wasserfreien Pentagermanats. Das abgebildete $K_2Ge_5O_{11} \cdot aq$, dessen schlecht kristallisierter, fast amorpher Zustand offenkundig ist, entpuppt sich dagegen bei genauer Betrachtung eindeutig als Vorstufe des zeolithischen Heptagermanats.

Das von den genannten Autoren wiedergegebene Diagramm eines „kristallisierten Polygermanats", bei dessen Bezeichnung Zweifel gelassen werden, ob es sich um Hepta- oder Tetragermanat handelt, ist dagegen dem reinen Heptagermanat $K_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ zuzuordnen.

Filtriert man das nach der früher beschriebenen Methode[7] erhaltene, amorphe Kaliumgermanat sehr rasch von der Lösung ab, so läßt sich nach gründlichem Waschen ein Niederschlag gewinnen, der nach Erhitzen bis 570° C röntgenamorph bleibt, jedoch oberhalb dieser Temperatur in das von uns gefundene, kristallisierte Pentagermanat übergeht; daneben tritt stets etwas Tetragermanat auf. Wird das aus der Lösung anfallende Produkt dagegen weniger gründlich gewaschen, also weniger Alkali entfernt, so entsteht nach dem Glühen Kalium-Enneagermanat.

Der in gleicher Weise aus $RbNO_3$-Lösungen ausgefällte, sorgfältig gewaschene Niederschlag führt nach Glühen auf 500° C zu reinem, gut kristallisiertem $Rb_2Ge_5O_{11}$. Dagegen gelang die Darstellung des isotypen $Cs_2Ge_5O_{11}$ auf diesem Wege nicht. Tab. 1 stellt die Darstellungsmethoden der Pentagermanate zusammen.

Tabelle 1. Darstellungsmethoden und Gitterkonstanten der isotypen Pentagermanate $Me_2Ge_5O_{11}$

	Gitterkonstante [kX. E.]	Schmelze Me_2O/GeO_2 1 : 5	Erhitzen des Heptagermanats (Zeolith)	Aus Lösung[7] und anschließend geglüht
$K_2Ge_5O_{11}$	$13{,}45 \pm 0{,}01$	+ daneben etwas Enneagerm.	—	heterogen: Penta- und Tetragerm.
$Rb_2Ge_5O_{11}$	$13{,}60_3$	+	heterogen: Zeolith und Pentagerm.	+
$Cs_2Ge_5O_{11}$	$13{,}75_2$	+	+	—
$Tl_2Ge_5O_{11}$	$13{,}63_6$	+	nicht identifizierte Phase	heterogen: Pentagerm. und nicht identifizierte Phase

Aus einer Schmelze gemäß Ansatz Cs_2O (als Carbonat) : 5 GeO_2 war es möglich, nadelförmige Einkristalle zu isolieren. *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen führen einwandfrei auf eine kubische Elementarzelle (Tab. 1).

Auf Grund der pyknometrisch gemessenen Dichte von 4,17 g/ccm berechnet man ziemlich genau 8 Formelgewichte $Cs_2Ge_5O_{11}$. Die Flächenstatistik weist auf eine weitgehende, jedoch nicht vollkommene Raumzentrierung. Pulver- und Zählrohrgoniometer-Aufnahmen an den übrigen Pentagermanaten ergeben die ebenfalls in Tab. 1 angeführten Gitterparameter.

Von Interesse ist die Feststellung, wonach die Pulveraufnahmen der Pentagermanate einerseits und der Heptagermanate (Zeolithe) andrerseits eine bemerkenswerte Ähnlichkeit im Muster aufweisen. Möglicherweise ist das Verhältnis der beiden Gitterparameter $a_{\text{Pentagermanat}}/a_{\text{Zeolith}} \approx \sqrt{3}$ nicht zufällig.

Tabelle 2. Existenzbereich und Stabilitätsgrad der untersuchten wasserfreien Germanate

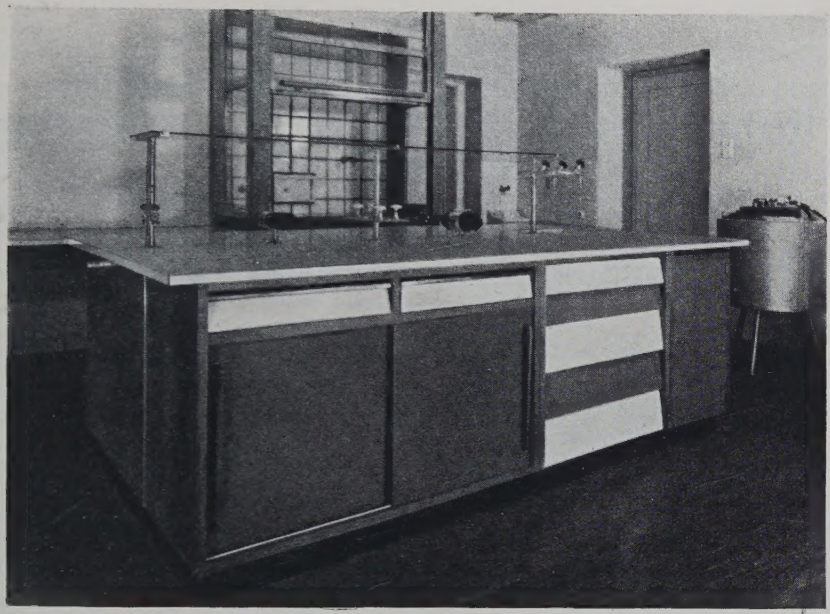
	Metallion Me^+				
	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Tl^+
$Me_2Ge_4O_9$	⊕	+	+		
$Me_4Ge_9O_{20}$	+	+			
$Me_2Ge_5O_{11}$		⊕	+	+	+

+ stabil
" mäßig stabil

Eine erste Übersicht der verschiedenen wasserfreien Alkaligermanate gibt Tab. 2. Man erkennt die bevorzugte Bildung des Tetragermanats bei Na, K und Rb, während das Pentagermanat bei den Verbindungen mit großem Metallion stabiler ist. Eine Untersuchung über Struktur und thermische Existenzbereiche dieser Germanate wird folgen.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir bestens für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr. Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. —, Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38, Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21



MODERNE LABORATORIUMSMÖBEL SCHAFFEN GUTES ARBEITSKLIMA

Alle Typen und Ausführungen

- in Stahlrohrrahmen
- mit Sockel oder Füßen
- furniert, mit Speziallack behandelt
- mit Kunststoffplattenbelag

HOLZVERWERTUNGSWERK NEUBERG
der
VEITSCHER MAGNESITWERKE-
ACTIEN-GESELLSCHAFT
Wien I, Schubertring 10–12, Telefon 52 36 11

Komplexometrische und andere titrimetrische Methoden des klinischen Laboratoriums

Von

Doz. Dr. **A. Holasek**

Medizinisch-chemisches Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

und

Prof. Dr. **H. Flaschka**

z. Z. Georgia Institute of Technology, Department of Chemistry Atlanta, USA

Mit 11 Textabbildungen. VIII, 128 Seiten. 8°. 1961
Steif geheftet S 88.—, DM 14.—, sfr. 15.10, $ 3.50

Kaum zehn Jahre nach der Publikation der ersten komplexometrischen Bestimmung des Calciums im Blutserum hat diese neue maßanalytische Methode eine so weite Verbreitung gefunden, daß es wünschenswert erschien, die theoretischen Grundlagen und Bestimmungsmethoden der Komplexometrie in einem Buch zusammenzufassen. Mit Ausnahme einer stammen alle hier beschriebenen komplexometrischen Bestimmungsmethoden von den Verfassern. Das Anwendungsgebiet des Buches wurde aber durch die bewährten Methoden der Neutralisationsanalyse und der Oxydoreduktion erweitert. Neben der Bestimmung der wichtigsten Ionen werden auch Methoden zur Bestimmung von Eiweiß, Rest-Stickstoff, Harnstoff, Zucker, Cholesterin usw. gebracht, wobei die Zahl der fast durchwegs beständigen Lösungen möglichst gering gehalten wird. Den in knapper Befehlsform gehaltenen Arbeitsvorschriften folgen Bemerkungen, welche demjenigen, der die Methode erstmalig anwendet, alle notwendigen Einzelheiten über Fehlermöglichkeiten und ihre Beseitigung vermitteln.

Dosimetrie der Strahlungen radioaktiver Stoffe

Von

Dr. phil. **Walter Minder**

ao. Professor für medizinische Strahlenphysik an der Universität und Leiter des Radium-Institutes in Bern

Mit 137 Textabbildungen. VIII, 300 Seiten. Gr.-8°. 1961
Ganzleinen S 384.—, DM 64.—, sfr. 65.50, $ 15.25.

Strahlendosimetrie ist heute nicht nur eine als mehr oder weniger wichtig angesehene „technische Hilfe" bei der Strahlentheraphie, sondern weit über ihr Ursprungsgebiet hinaus Grundlage zahlreicher Aufgaben aus Physik, Chemie, Biologie und Technologie und schließlich Ausgangspunkt der heute so wichtig scheinenden Strahlenhygiene. Die Atomtechnik und der Umstand, daß die radioaktiven Elemente heute das ganze periodische System umfassen, haben die Aufgaben der Strahlendosimetrie gewaltig vermehrt und vertieft. Das *Minder*sche Buch trägt dieser Entwicklung in allen Punkten Rechnung und unterscheidet sich daher grundlegend von der seinerzeit so erfolgreichen „Radiumdosimetrie" des gleichen Verfassers. Gleich geblieben ist das Ziel des Autors: sowohl den Ärzten als auch den Physikern verläßliche und brauchbare Unterlagen für ihre Arbeit zu geben. Dabei ist die Darstellung so angelegt, daß der therapeutische Praktiker die ihn interessierenden Zahlenwerte bequem entnehmen oder einfach ermitteln kann, während der Dosimetriefachmann reichlich Material und umfangreiche Literaturangaben für ein vertieftes Studium findet.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Baaz, M., V. Gutmann und **J. R. Masaguer.** Das Verhalten von Triphenylchlormethan gegenüber Akzeptorchloriden in Phosphoroxychlorid und Tributylphosphat 590

Baaz, M., V. Gutmann und **M. Y. A. Talaat.** Das Solvosystem Phosphoroxychlorid, 25. Mitt.: Das Verhalten von Wolfram(VI)-chlorid 714

Brukl, C., H. Nowotny, O. Schob und **F. Benesovsky.** Die Kristallstrukturen von TiSi, $Ti(Al,Si)_2$ und $Mo(Al,Si)_2$ 781

Derkosch, J., und **Inge Specht.** Die Konstitution der Michael-1,3-Addukte von Cyanessigsäureäthylester an konjugierte Systeme (Über Benzofuranamine) 542

Engelbrecht, A. und **F. Clementi.** Zur Chemie der Selen-Stickstoffverbindungen, 1. Mitt.: Die Produkte der Umsetzung von SeO_2F_2 mit Ammoniak 555

Engelbrecht, A. und **F. Clementi.** Zur Chemie der Selen-Stickstoffverbindungen, 2. Mitt.: Salze des Triselenimides und der Diimido-triselensäure 570

Gutmann, V. und **F. Mairinger.** Ebullioskopische Untersuchungen in Phosphoroxychlorid, 2. Mitt. 720

Gutmann, V. und **A. Meller.** Umsetzungen von 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol mit Metallchloriden 740

Holleck, L. und **O. Lehmann.** Elektrochemische Untersuchungen am Ninhydrin. Bildung und Stabilitätsbereiche von 2-elektronigen Reduktionsprodukten 499

Nowotny, H. und **Helga Auer-Welsbach.** Über das Scandiumcarbid 789

Papamantellos, Penelope und **A. Wittmann.** Untersuchungen an Germanaten (Vorläufige, kurze Mitteilung) 805

Rossmanith, K. Über den thermischen Abbau einiger Chlorid-di-borhydride von Seltenen Erden 768

Rossmanith, K. und **E. Muckenhuber.** Über die Umsetzung von Chloriden der Seltenen Erden mit Lithiumborhydrid, 2. Mitt. 600

Rudy, E., F. Benesovsky, H. Nowotny und **L. E. Toth.** Die Kristallstruktur von $HfBe_2$, $HfBe_{13}$ und HfBeSi; Teilsysteme: $MeBe_2$-MeB_2-$MeSi_2$ ... 692

Schnell, E. und **G. Wersin.** Zur Kenntnis der Umsetzungsprodukte von Siliciumtetrarhodanid mit Pyridin und Chinolin 647

Torkar, K. (mit **L. Bertsch**). Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 8. Mitt.: Der Einfluß des Na-Ions auf die Bildung und den thermischen Abbau von Bayerit 525

Torkar, K. (mit **L. Bertsch**). Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 9. Mitt.: Der Einfluß geringer Na-Mengen auf den thermischen Abbau von Böhmit 746

Torkar, K. (mit **H. Egghart**). Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 10. Mitt.: Der Einfluß der Hydrolysebedingungen auf die Bildung von Al-Hydroxyden aus Al-Äthylat 755

Torkar, K. (mit **H. Egghart, H. Krischner** und **H. Worel**). Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 7. Mitt.: Der thermische Abbau von reinsten Aluminiumhydroxyden 512

Toth, L., H. Nowotny, F. Benesovsky und **E. Rudy.** Der Dreistoff Uran—Bor—Kohlenstoff 794

Wald, M. Über den Zusammenhang zwischen der Aufnahme durch Anionenaustauscher und der Größe der Komplexbildungskonstanten von Äthylendiamintetraessigsäure-komplexen der Seltenen Erden 605

Organische Chemie und Biochemie

Adametz, Gertrude, J. Swoboda und **F. Wessely.** Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 2. Mitt. (Kurze Mitteilung) 802

Dallacker, F. und **J. Bloemen.** Darstellung von Derivaten des 1,2-Äthylendioxybenzols, 2. Mitt. 640

Fortsetzung auf der IV. Umschlagseite

9 Oct 61R
FILED IN STACKS

Fortsetzung von der III. Umschlagseite

Seite

Dallacker, F., B. Laurs und **Maria Lipp.** Über die Darstellung von Hydroxymethylverbindungen des Thymols 684
Frank, A. und **K. Riedl.** Über einige Derivate der Aminoxyessigsäure ... 725
Junek, H. Synthesen mit Nitrilen, 2. Mitt.: Untersuchungen über das Reaktionsprodukt von Cyanessigsäure mit p-Benzochinon 635
Kuffner, F. und **Therese Kirchenmayer.** Konstitutionsfragen und Papierchromatographie, 1. Mitt.: Acetylierung auf der Startlinie 701
Pailer, M. und **Elfriede Romberger.** Über die Sulfurierung von Thionaphthen und Methylthionaphthenen 677
Riemschneider, R., E. Horner und **F. Herzel.** Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 11. Mitt.: Allylcyclopentadien und (x-Cyclopentadienyl)-allyl-palladium-Komplexe 777
Riemschneider, R. und **R. Nehring.** Über die Einwirkung von tert. Butylhypochlorit auf Cyclopentadien 744
Schlögl, K., H. Pelousek und **A. Mohar.** Dünnschichtchromatographie von Ferrocenderivaten; 7. Mitt. über Ferrocenderivate 533
Weichsel, H. und **K. L. Zirm.** Über neue Ester der Nicotinsäure mit natürlichen und synthetischen Sexualhormonen 667
Wessely, F., H. Budzikiewicz und **H. Janda.** Reaktionen des 2,2-Dimethylcyclohexadienons, 3. Mitt.: Umsetzung mit Phenyllithium 621
Zbiral, E., F. Wessely und **J. Jörg.** Thermische Umlagerung von Acetoxycyclohexadienonen, 2. Mitt. 654
Zirm, K. L. und **H. Weichsel.** Zur Kenntnis neuer Ester der Nicotinsäure mit Cortison und Cortisonderivaten 672

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Redakteure:

J. A. Christiansen, A. I. Virtanen, O. Foss und K. Myrbäck

Sekretär:

Fil. lic. Gunnar Neumüller, Nybodagatan 5. Stockholm-Solna, Schweden

Anzeigenchef:

Dipl. Ing. Harald Nyberg, Ådvägen 4, Helsingfors, Finnland

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), C. J. Ballhausen, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Kjær, A. Langseth, M. Ottesen, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Foss (Pres.), O. Bastiansen, H. Haraldsen, S. Laland, N. A. Sörensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), E. Adler, H. Erdtman, G. Hägg, E. Larsson, L. G. Sillén, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.

Band 11 (1957), 1825 Seiten, Band 12 (1958), 2065 Seiten,
Band 13 (1959), 2193 Seiten, Band 14 (1960), 2279 Seiten.

Bezugspreis pro Band $ 22.— zuzüglich Postgebühren.

Die bisher erschienenen Bände (1—14), von denen nur noch geringe Restbestände vorhanden sind, kosten pro Band $ 22.—. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Ejnar Munksgaard, Nörregade 6, Kopenhagen (Dänemark) erfolgen.

Printed in Austria